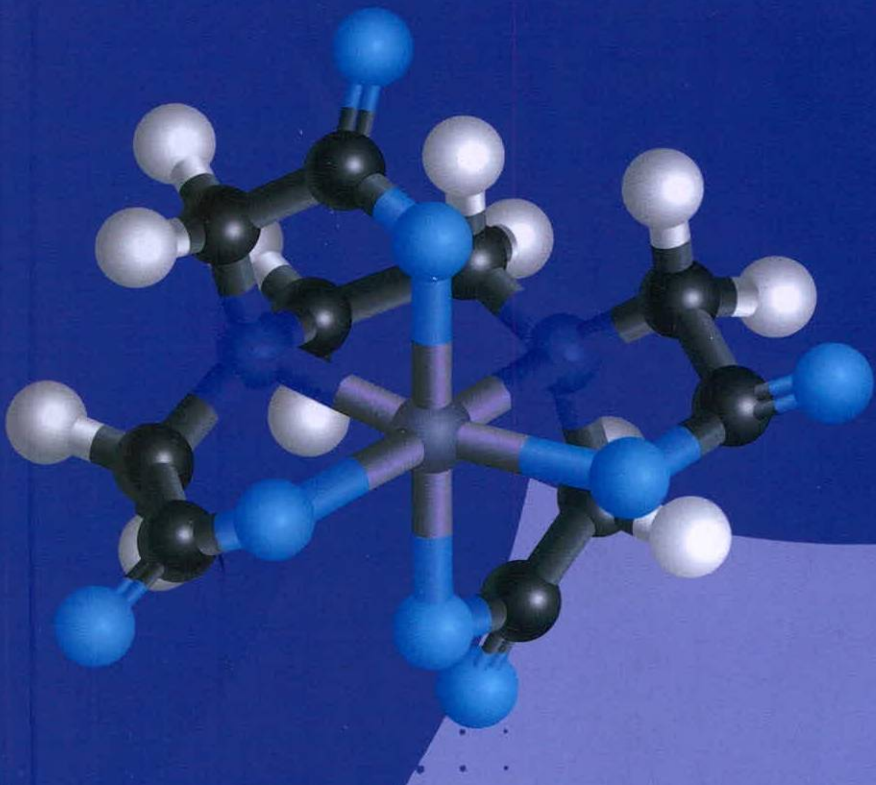
"十二五"普通高等教育本科国家级规划教材

无机化学

第五版　上册

吉林大学　武汉大学　南开大学

张丽荣　程鹏　徐家宁　王莉　宋天佑　编



中国教育出版传媒集团

高等教育出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

无机化学

第五版　上册

吉林大学　武汉大学　南开大学
张丽荣　程鹏　徐家宁　王莉　宋天佑　编

中国教育出版传媒集团
高等教育出版社·北京

内容提要

本书为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。全书共 24 章，分上、下两册出版。上册 11 章，讲述普通化学原理；下册 13 章，讲述元素化学中最核心的内容。

与本书配套的“无机化学原理”和“元素无机化学”在线开放课程（MOOC）已在中国大学 MOOC 平台上线，学习者可使用本书开展网上学习。同时，每章末配有“拓展学习资源”，学习者可扫描二维码查看相关知识点的深入学习内容。

本书刻意体现教材的可读性和可讲授性，并注意保证较完整的资料性。

本书可作为高等学校化学类、近化学类各专业的无机化学课程教材或普通化学课程教材，亦可供其他相关专业参考。

图书在版编目（CIP）数据

无机化学.上册/张丽荣等编.--5 版.--北京：高等教育出版社，2024.6

ISBN 978-7-04-062041-2

Ⅰ.①无… Ⅱ.①张… Ⅲ.①无机化学-高等学校-教材 Ⅳ.①O61

中国国家版本馆 CIP 数据核字(2024)第 058702 号

Wuji Huaxue

策划编辑 李　颖　　责任编辑 李　颖　　封面设计 杨伟露　王凌波　　版式设计 杨　树
责任绘图 黄云燕　　责任校对 王　雨　　责任印制 高　峰

出版发行	高等教育出版社	网　　址	http://www.hep.edu.cn
社　　址	北京市西城区德外大街 4 号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印　　刷	廊坊十环印刷有限公司		http://www.hepmall.com
开　　本	787mm×960mm　1/16		http://www.hepmall.cn
印　　张	32		
字　　数	580 千字	版　　次	2004 年 12 月第 1 版
插　　页	1		2024 年 6 月第 5 版
购书热线	010-58581118	印　　次	2024 年 6 月第 1 次印刷
咨询电话	400-810-0598	定　　价	66.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换

版权所有　侵权必究

物 料 号　62041-00

无机化学

第五版　上册

计算机访问

1 计算机访问https://abooks.hep.com.cn/12248431。

2 注册并登录，点击页面右上角的个人头像展开子菜单，进入“个人中心”，点击“绑定防伪码”按钮，输入图书封底防伪码（20位密码，刮开涂层可见），完成课程绑定。

3 在“个人中心”→“我的图书”中选择本书，开始学习。

手机访问

1 手机微信扫描下方二维码。

2 注册并登录后，点击“扫码”按钮，使用“扫码绑图书”功能或者输入图书封底防伪码（20位密码，刮开涂层可见），完成课程绑定。

3 在“个人中心”→“我的图书”中选择本书，开始学习。

课程绑定后一年为数字课程使用有效期。受硬件限制，部分内容无法在手机端显示，请按提示通过计算机访问学习。

如有使用问题，请直接在页面点击答疑图标进行问题咨询。

扫描二维码
访问新形态教材网
小程序

https://abooks.hep.com.cn/12248431

第五版前言

本书自2004年出版，至今已历二十年。从第一版到第四版，各版次的印刷数量逐年增长，截至2023年10月，已累计印刷百万余册。与日俱增的印数表明，本书受到广大师生的欢迎。许多高校的化学专业、应用化学专业及近化学类专业使用本书作为教材或主要教学参考书，一些兄弟院校将本书作为无机化学、普通化学等课程考研复习的指定参考书，更多高校的图书馆收藏本书。在此对二十年来垂爱本书的广大师生和读者表示感谢。

信息化技术的飞速发展和应用，使学习者的阅读习惯和学习习惯不断向个性化、自主式方向发展，信息化技术与纸质教材融合构建的新形态教材成为顺应时代脉搏的教材建设发展方向。本书第四版建设为新形态教材，借助二维码技术拓展的数字化学习资源，有助于学生学习知识，构建系统的知识体系，并实现优质教学资源的共享，为教师教学和学生学习带来很大便利，颇受师生好评。

近年来，面对信息化技术带来的教与学的深刻变革，本书编写团队的紧迫感、压力感倍增。2023年3月，在南开大学召开了无机化学教材建设研讨会，启动了《无机化学》(第五版)的编写工作。会议邀请了来自北京大学、吉林大学、武汉大学、南开大学、天津大学、大连理工大学、天津理工大学、天津师范大学、西安石油大学等高校的无机化学一线教师和专家共同研讨，大家一致认为无论是传统的纸质教材还是新形态教材，内容建设都是居首位的，教材内容始终要与专业人才培养目标相匹配，坚持以学生为中心，以能为学生赋能为根本。在认真听取专家和同行建议的基础上，本书编写团队明确了在篇幅基本不变的前提下，继续保持教材的可读性、可讲授性和较强资料性及贴近课堂教学特色的修订思路。2023年8月，各编者再次齐聚陕西杨凌，对教材修订工作进行深入交流和探讨。与会编者总结了几年来的教学经验，认真讨论了读者的反馈意见，并以此作为修订的主要依据，对教材编写中的一些细节问题达成如下共识：

(1) 更新、丰富“绪论”内容，适当引入无机化学领域及其与材料科学、能源科学、生物化学等的交叉研究领域的最新研究进展和成果。

(2) 第1章“化学基础知识”中，降低晶体相关基础知识的难度，并确保其与

第7章“晶体结构”的良好衔接。

(3) 第6章“分子结构和共价键理论”中，在“价键理论”一节里补充知识点“键参数”，使对共价键理论的讲述更加完整。

(4) 第11章“配位化学基础”中，将“配位解离平衡”设为独立一节，强化其基础地位，并增加“逐级稳定常数”和“累积稳定常数”的概念，确保与后续课程内容更好衔接。此外，增补“配位化合物的基本反应”一节内容，详细介绍配位化合物的反应类型、配体取代反应的活性和反位效应，使配位化学相关基础知识更为全面。

(5) 将下册元素各章中元素的发现历史过程补充完整。

(6) 在确保知识内容先后良好衔接性的基础上，补充了一些化合物的描述和介绍，使元素及其化合物的讲述更加系统和完整。

(7) 将元素各章中与“元素在生命体中的作用”相关的知识内容归纳和总结于第24章“无机新兴领域简介”的“生物无机化学”一节里，使分散的知识点得以集中体现，有助于学生更好地理解与掌握。

本书课后复习内容仍沿用第四版的形式，分成总结与思考题、习题两个部分。目的是引导学生认真总结课堂上学习的内容，并在此基础上去完成作业，以更好地掌握知识。在原有基础上对各章部分习题进行了修改，并补充了一些习题，尽可能地覆盖全部知识点，着重体现重点和难点，且避免偏题和怪题，从多角度培养学生分析问题、解决问题的能力。

依据“CRC Handbook of Chemistry and Physics”(101st edition，2020—2021)和“Lange's Handbook of Chemistry”(16th edition，2005)两本权威手册重新编写本书的附录，并核对了全书的数据，继续保持资料性强的特色。

本次修订的分工如下：吉林大学王莉(绪论，第8、9、18、20、23章和附录)，吉林大学张丽荣(第1、2、19和24章)，吉林大学宋天佑(第3、4、10、14、17和22章)，南开大学程鹏(第5和6章)，南开大学马建功(第7章)，吉林大学徐家宁(第11、15、16和21章)，武汉大学程功臻(第12和13章)。本书上册由张丽荣统稿、下册由王莉统稿，宋天佑参与了全书的统稿。

张丽荣教授和王莉教授经历了十余年的教学实践和教材编写工作的锻炼，已经成长为我们团队的年富力强的中坚力量。张丽荣为课程负责人的“无机化学原理”获评国家级一流本科课程(线上一流课程)；王莉为课程负责人的“无机元素化学”获评国家级一流本科课程(线上一流课程)。由她们担当教材的主编，已是顺理成章、水到渠成的事情。愿她们刻苦努力、不断进步，在教学工作中学习，在科研工作中学习，向前辈教师们学习，向同行们学习，向学生们学习，为教学、为教育事业做出远超前辈水平的工作。“长风破浪会有时，直挂云帆济

沧海。”

与本书配套的《无机化学习题解答》(第五版)和《无机化学例题与习题》(第五版)将与本书同步出版,配套的教学参考课件等数字化教学资源将在数字课程网站上供读者使用(具体使用方法参见本书书前的说明页)。

本书第一版入选普通高等教育“十五”国家级规划教材;第二版为普通高等教育“十一五”国家级规划教材、普通高等教育精品教材;第三版连同配套的《无机化学习题解答》(第三版)为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材;第四版(新形态教材)获首届全国教材建设奖全国优秀教材二等奖,对于广大同仁的支持诚表谢意。

本次修订工作得到武汉大学、南开大学和吉林大学的大力支持。本书的修订在很大程度上得益于同吉林大学化学学院郭玉鹏教授、苏星光教授、段海峰教授和周兵教授的讨论,使本书的内容体系能够更好地与后续课程衔接。高等教育出版社鲍浩波编审和李颖副编审对本书的修订工作给予了自始至终的关注。西北大学唐宗薰教授、大连理工大学孟长功教授对本书的建设给予了重要的指导。在此一并表示谢意。

由于编者水平所限,本书中错处仍然难免,恳请广大读者和同行指出,以期再次印刷和再版时得以改正。

宋天佑

2024 年 1 月 5 日

于长春硅谷公馆

第四版前言

进入 21 世纪以来，随着信息技术的进步和计算机应用的普及，高校的课程建设水平和建设内容都发生了巨大变化，大多具一定影响力的课程均或多或少地经历了从网络课程、精品课程到资源共享课的建设历程，近来又步入以"慕课（MOOC）"为代表的在线开放课程建设阶段。作为课程建设的重要内容，教材建设也随之取得了日新月异的进展。本书第一版和第二版配备了电子教案光盘，第三版则建设了配套的数字课程网站，通过网站可下载包括电子教案在内的多种数字化教学资源。

为适应新时代的变化，跟上时代前进的潮流，我们于 2018 年 8 月在昆明召开了本书第四版的编写启动会。与会编者认真听取并分析了高等教育出版社相关人员关于本书第三版使用情况的反馈，以及当前教材建设的趋势，决定本次修订工作在保持前三版教材可读性、可讲授性和较完整资料性特色的前提下，完成本书进一步向新形态教材的转化，同时根据学科进展，对部分内容进行更新。具体有以下几点：

（1）在配套建设的数字课程网站中，加入"无机化学"在线开放课程（MOOC）（由吉林大学、南开大学、武汉大学、山东大学、西北大学、中国海洋大学、北京化工大学联合建设）的全套教学视频资料，以保证学习者在预习、学习和复习本门课程时有所依托。

（2）各章末增加"拓展学习资源"模块，以二维码形式展现。通过扫描二维码，学习者可查看书中相关知识点的进一步学习内容，包括重点与难点解析、知识拓展、元素的发现与提取、化合物的制备、化学品的生产、物质的用途、物质（矿物）图片、实验视频、科学家简介和各章小结等。其目的是提升教材的使用效果，引导和帮助学习者更好地掌握无机化学课程知识。

（3）依据 W. M. Haynes 编写的"CRC Handbook of Chemistry and Physics"（97th edition，2016—2017）和 James G. Speight 编写的"Lange's Handbook of Chemistry"（16th edition，2005）两本权威手册，重新核对本书的附录及全书的数据。

（4）章后复习内容仍沿用上一版的形式，分为"总结与思考题"和"习题"两部分。学习者应在认真总结课堂学习内容的基础上完成习题和作业，以求更好

地掌握知识、提高能力。上册的习题在原有基础上进行了少量的补充和修改。下册元素化学各章的习题在编排上基本采用上一版的形式，分为①词语简释，②③完成并配平反应方程式，④物质的生产、合成与制备，⑤物质的分离、提纯与鉴别，⑥解释实验现象，⑦推理判断。将应用化学原理说明元素及其化合物的反应现象或结构特点的综合性较强的题目，以及一些不便于按上述分类方法归类的题目单列为⑧简答题。部分习题的简要答案可通过扫描相关章节习题后面的二维码获得。习题的详细解答过程可参考与本书同步出版的配套《无机化学习题解答》（第四版）。

（5）1869 年是化学发展史乃至科学发展史上堪称里程碑的年份，这一年门捷列夫公布了世界上第一张元素周期表。在时间过去 150 年的今天，适逢元素周期表中第七周期的元素全部被人们发现、确认，在这看似偶然的事件中实则蕴含着历史的必然。我们在 2019 年出版本书第四版，也算是对于这一重要历史事件的纪念。随着元素周期表的完善，本教材关于元素周期表的讨论尤其是对于周期中与族中元素数目的叙述也做了相应的修正。

本书第一版 2004 年出版，入选普通高等教育“十五”国家级规划教材，第二版为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，并被评为普通高等教育精品教材，第三版连同配套《无机化学习题解答》入选“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。为此对一直以来垂爱本书的广大师生与读者表示感谢。

参与本书第四版数字化资源建设的教师有：吉林大学宋天佑（第 1、2、3 和 4 章），南开大学程鹏（第 5、6 和 7 章），吉林大学张丽荣（第 8、9、10、11、13 和 18 章），武汉大学程功臻（第 12 章），吉林大学徐家宁（第 14、15、16、17、21、22、23 和 24 章），吉林大学王莉（第 19 和 20 章）。徐家宁负责选编物质与矿物图片，王莉负责选编科学家简介等内容，吉林大学范勇和王莉负责摄制实验视频。

本次修订工作得到武汉大学、南开大学和吉林大学的大力支持。高等教育出版社鲍浩波副编审和李颖编辑对本书的修订工作给予了自始至终的关注。西北大学唐宗薰教授、大连理工大学孟长功教授、胡涛教授、天津大学王建辉教授对本书的建设给予了重要的指导。在此一并表示谢意。

由于编者水平所限，本书难免存在纰漏之处，恳请广大读者和同行指出，以期再次印刷和再版时得以改正。

宋天佑

2019 年 1 月 2 日

于海南

第三版前言

本书第一版 2004 年出版，至今已历十年。第一版入选普通高等教育“十五”国家级规划教材，第二版入选普通高等教育“十一五”国家级规划教材、普通高等教育精品教材，并于 2014 年连同配套教辅《无机化学习题解答》(第二版)一起入选“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。为此对十年来垂爱本书的广大师生表示感谢。

为优质高效地完成修订任务，2013 年 9 月 7 日在北京高等教育出版社召开了《无机化学》(第三版)编写研讨会。与会编者听取并分析了本书第二版的使用情况及反馈意见，确定了本次修订工作的主要思路。根据会议精神，全书篇幅与第二版基本持平，质量争取比第二版更好。在保持前两版可读性、可讲授性和较完整资料性特色的前提下，对教材作出修正。

全书共 24 章，分上、下两册出版。上册有 11 章，讲述普通化学原理，包括化学热力学、化学平衡和化学动力学初步；原子结构、分子结构、晶体结构和配位化合物结构基础；酸碱解离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原反应和配位解离平衡等内容。下册有 13 章，讲述元素化学中最核心的内容，包括 Ⅰ A ~ Ⅶ A 族和零族，Ⅰ B 族，Ⅱ B 族，Ⅳ B ~ Ⅶ B 族和Ⅷ族，Ⅲ B 族和镧系、锕系单质及化合物的存在、制备与合成、性质和用途等基础知识。

绪论内容进行较大幅度修改。为保持与《无机化学习题解答》章节目录一致，绪论不再列章号。为将物质结构知识叙述得更有条理性，原第 7 章化学键理论概述在本版中分成两章编写，即第 6 章分子结构和共价键理论、第 7 章晶体结构。

编者将依据 W. M. Haynes 编写的“CRC Handbook of Chemistry and Physics”(93rd edition，2012—2013)和 James G. Speight 编写的“Lange's Handbook of Chemistry”(16th edition，2005)两本权威的手册，在修订中重新编写本书的附录，并核对全书的数据。

本书课后复习内容仍沿用第二版的形式，分成总结与思考题、习题两个部分。学生应在认真总结课堂学习内容的基础上去完成习题，以求更好地掌握知

识、提高能力。上册的习题在原有基础上进行了补充和修改。下册元素化学各章的习题在编排上做了较大调整，按其内容分成名词术语的解释，完成化学反应方程式，物质的生产、合成与制备，物质的分离、提纯与鉴别，解释实验现象，推理判断等。简答题单列一类，包括应用化学原理说明元素及其化合物反应规律或结构特点的综合性较强的题目。

与本书配套的《无机化学习题解答》（第三版）也将同步出版，配套的教学课件等与本书相关的数字课程资源发布在高等教育出版社易课程网站，供读者使用。

《无机化学》（第三版）的修订分工如下：张丽荣（绪论和第 1 章），宋天佑（第 2、3、4、8、9、10、14、17、18 和 22 章），程鹏（第 5、6 和 7 章），徐家宁（第 11、15、16、21 和 24 章），程功臻（第 12、13 和 19 章），王莉（第 20、23 章和附录）。全书由主编宋天佑负责统稿，徐家宁参与了下册部分章节的统稿工作。

由于年龄或工作变动等原因，原第二版编者王杏乔教授和史苏华教授不再参加第三版的编写工作。在此对她们为本书做出的贡献表示衷心感谢！

本次修订工作得到武汉大学、南开大学和吉林大学的大力支持。高等教育出版社的编辑鲍浩波、李颖和殷英对本书的修订给予了自始至终的关注。在此一并表示谢意。

由于编者水平所限，第三版中错误之处仍然难免，恳请广大读者和同行指出，以期再次印刷和再版时得以改正。

宋天佑

2014 年 11 月 5 日

于长春

第二版前言

本书第一版于2004年出版，至2008年上、下册都已多次重印，受到广大师生的欢迎。许多高校的化学专业、应用化学专业及近化学类专业使用本书作为教材或主要教学参考书，更多高校的图书馆收藏本书。

由于科学技术的发展和我国高等学校教学改革的深入开展，本书编者于2007年8月23日至24日齐聚吉林大学，对教材修订进行深入交流与研讨。与会编者总结了几年来的教学经验，认真讨论了读者的反馈意见，并将此作为此次修订的主要依据。综合大家的意见，确定在保持第一版可讲授性和较完整的资料性特色的前提下，对教材内容作出适当修正。

对"化学热力学基础"一章中功的数学符号加以修正，对"氧化还原反应"一章中与功的数学符号相关联的内容也随之进行修改，以保持教材的知识体系与国内现行主流物理化学教材相一致。在"化学键理论概述"一章中，增加反极化作用内容，并在此基础上讨论了含氧酸及其盐的热稳定性，与元素各章中的相关内容相呼应。对金属晶体密堆积结构的讨论作了适当的深入。本次修订的重点在于元素部分：适当压缩"氧族元素"和"无机化学新兴领域简介"两章的篇幅，删除"无机物性质规律讨论"一章，充实过渡金属元素各章的内容。

本书将课后复习分成两个部分：总结与思考题、习题。其目的是引导学生认真总结课堂上学习的内容，并在此基础上去完成作业，以便更好地掌握知识，提高解决问题的能力。同时在原有基础上补充和修改了各章的部分习题。

依据"CRC Handbook of Chemistry and Physics"(86th edition，2005—2006)和"Lange's Handbook of Chemistry"(16th edition，2005)两本权威手册重新编写了本书的附录，并以此为标准核对了全书的数据。补充和调整元素各章的"单质及其重要化合物的物理性质"表中的内容，并将其集中于下册的附录中，以便使用时查找。

参加第二版编写工作的人员有王杏乔(第1、2、18和23章)，宋天佑(第3、4、5、8、9、10、14、22章和附录)，程鹏(第6和7章)，徐家宁(第11、15、21和24章)，程功臻(第12、13和19章)，史苏华(第16、17和20章)。全书由主编宋天

佑负责统稿,徐家宁参与了下册部分章节的统稿工作。

本次修订工作得到武汉大学、南开大学和吉林大学的大力支持。西北大学唐宗薰教授审阅了本书,并提出了许多重要的修改意见。高等教育出版社鲍浩波、董淑静对本书的再版给予了自始至终的关心与支持。吉林大学张丽荣、王莉、田振芬、黄亮亮和王丽萍为本书附录的编写及习题的核对做了大量工作。使用本书第一版的教师和学生,对本书的修订工作提出了许多宝贵意见和建议。在此一并表示谢意。

本书第一版入选普通高等教育"十五"国家级规划教材,第二版入选普通高等教育"十一五"国家级规划教材,对于广大同仁的支持诚表谢意。

本书出版得到国家基础科学人才培养基金教材建设项目(编号 J0630423)资助,特此鸣谢。

由于编者水平所限,本书的错误之处在所难免,在此恳请广大读者和同行指出,以期重印和再版时得以改正。

宋天佑
2009 年 4 月 28 日
于吉林大学

第一版前言

无机化学是化学类本科生的第一门化学基础课。无机化学课的一个重要特点是，它既要完成无机化学学科自身丰富的教学内容，又承担着为后续课程做好必要准备的特殊任务。在大学新生手中有一套优秀的“无机化学”教材，是他们学好大学化学课程的重要保证。另一方面，学生从中学到大学在学习方法和思维方式方面的过渡，也将在学习无机化学阶段得以完成。因此一套有利于素质教育，有利于培养学生创新能力的“无机化学”教材尤为重要，它将为学生未来的奋斗与拼搏提供可靠的化学基础。

本书参编教师都来自无机化学教学第一线，多年来一直承担无机化学教学任务。每位编者都有一套各具特色的讲稿或讲义，这些材料已经多年锤炼，其知识内容逐渐丰富，编排日趋合理，且注意到理论联系实际，基础知识与现代化学的进展相结合。将这些素材进行加工与改造，仔细雕琢，取长补短，定将能编成一套好的教材。

2001 年，我们接受高等教育出版社的委托，开始本书的编写工作。同年 10 月在南开大学明珠园召开了第一次编写工作会议，明确了《无机化学》的编写目标。为全面培养学生的科学素质和创新能力，本书在汲取 20 世纪 80 年代以来国内出版的同类教材的优点的同时，还力求具有以下特色。

（1）处理好无机化学前与中学教学后与大学其他课程在知识内容上的衔接。近些年来，中学化学教学内容进行了较大调整，大学无机化学教材要适应这一变化。处理好无机化学与后续的分析化学、结构化学、物理化学课程的衔接与分工，既要为其打好基础又要避免与其有过多的、不必要的重复。让学生在学习过程中体会到化学知识的连续性和阶段性，以利于他们更好地走进化学世界。

（2）提高教材的可读性和可讲授性。教材内容由浅入深，循序渐进，让大学一年级的学生能够读懂，适于学生自学。对于深层次的化学理论，在大一学生已有的知识基础上深入浅出地讲述，让选用本教材的教师体会到教材的可讲授性，使之适用于课堂教学。

（3）增加元素及其化合物的内容，提升教材的资料价值。以近期的科学研究成果为依据，参考权威的书籍与手册，力求介绍全新的无机化合物的制备与生产方法，强调无机物在环境科学、生命科学及材料科学方面的应用。启发学生了解化学科学在自然科学中的地位和化学在提高和改善人类生活质量和水平方面的作用。

（4）重视化学实验在化学教学中的地位。通过对于重要化学史实和重要化学实验的讲述，使学生理解理论源于实践并接受实践检验的认识论的基本思想。使学生在真正理解化学是一门实验科学的基础上，从思想上和行动上牢固树立重视化学实验的观念。

（5）按照高等学校理科化学教学指导委员会 1998 年的《化学专业化学教学基本内容》精神，以一章的篇幅适当介绍无机化学新兴领域，如生物无机化学、有机金属化学、原子簇化学和固体化学等。让学生对无机化学前沿有一个整体的了解和认识。

2002 年 12 月在武汉大学珞珈山庄召开了第二次编写工作会议。在互审部分书稿的基础上，参编人员对于编写中的一些细节问题进一步达成共识。

作为一种尝试，本书目录的编写采取分段方式，即由全书的目录检索出各章目录所在的页数，再通过各章目录了解该章的详细内容。这种分段做法有望避免因查阅长达 10 余页的目录而给读者带来的烦恼。争取做到合理编排，突出重点，控制教材于合适的篇幅，改变近年来《无机化学》教材越来越厚的趋势。

本书习题的选择以全面掌握课堂学习内容为原则，体现教学的重点和难点。理论部分各章以 5 道左右的习题引导学生复习课堂讲授的内容，其余习题则可用于检验对重点及难点的理解和掌握程度。元素部分各章的习题将包括元素及化合物的主要反应、重要化学性质、制备与合成、分离与鉴定，以及与基础理论密切关联的实验现象的分析与解释等内容。

本书由宋天佑主编。参加编写的人员有：王杏乔（第 1、2、18 和 24 章），宋天佑（第 3、4、5、8、9、10、13 和 14 章），程鹏（第 6 和 7 章），徐家宁（第 11、12、15 和 25 章），史苏华（第 16 章和附录），阎雁（第 17 章），李冬梅和刘振荣（第 19 章），程功臻（第 20、21 和 22 章），王文珍（第 23 章）。最后由宋天佑进行了统一整理、补充、修改和定稿工作。在本书下册的统稿过程中，徐家宁协助主编做了许多重要的工作。王莉、叶俊伟、何欣、李悦明、范勇、钱伟、张志明、任红、石晶、王宇和王禹等为本教材所需数据的收集和附录的编写做了大量耐心细致的工作。

承蒙北京大学姚光庆教授担任本书主审，认真阅读全书并提出许多重要的改正意见。高等教育出版社耿承延和岳延陆编审从本书的策划、编写到出版自

始至终给予高度重视和关心。在此全体参编人员对他们致以诚挚的谢意。教材编写期间，知悉本书荣幸入选普通高等教育“十五”国家级教材规划，参编人员颇受鼓舞，同时也对同行们予以本书的信任和支持表示感谢。

由于编者水平所限，本书的错误之处在所难免，在此恳请广大读者和同行不吝赐教，以期再版时得以改正。

宋天佑

2004年2月11日

于吉林大学理化楼

总目录

绪　论　2

第 1 章　化学基础知识　21

第 2 章　化学热力学基础　49

第 3 章　化学反应速率　90

第 4 章　化学平衡　122

第 5 章　原子结构和元素周期律　145

第 6 章　分子结构和共价键理论　193

第 7 章　晶体结构　231

第 8 章　酸碱解离平衡　269

第 9 章　沉淀溶解平衡　306

第 10 章　氧化还原反应　323

第 11 章　配位化学基础　373

附　录　420

索　引　483

元素周期表

0 绪论

目　录

0.1　化学:研究物质变化的创造性自然科学 …… 2
0.2　化学发展简史 …… 3
0.3　化学与人类发展的关系 …… 8
0.4　无机化学的继往开来 …… 10
0.4.1　无机化学的发展历程 …… 10
0.4.2　现代无机化学的发展方向 …… 12
参考文献 …… 17

绪　论

化学是自然科学中具有悠久历史的重要分支，也是一门与物理学、生物学、材料学等学科相互交叉和渗透的学科。化学无时无刻不存在于人们的生产和生活之中，它是人们认识和改造物质世界的重要科学工具。从远古社会启明之火的使用，到现代社会科技的飞速发展，化学在其中发挥着不可忽视的作用，是人类社会文明的基石之一。

0.1　化学：研究物质变化的创造性自然科学

化学是在原子、分子及其凝聚态的层次上研究物质的组成、结构、性质及物质变化规律和变化过程中能量问题的一门科学，更是一门创造新物质、探索新应用的承上启下的学科，与数学、物理学和生物学等学科构成了自然科学的核心基础。它以自然界中的物质为研究对象，通过物质间的反应变化，了解并掌握大自然的规律。同时，它也以合成创造自然界中没有的新物质为目标，丰富化学反应新途径，推动人类社会文明的发展。

化学在发展过程中，按研究对象或研究目的不同，派生出许多不同层次的分支。传统上，化学可分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学五大分支学科（即化学的二级学科）。当今，根据化学学科的发展及它与物理学、数学、生物学、医学、天文学、地学等学科的相互渗透和交叉，化学可分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学、生物化学和核化学七大分支学科，同时还出现了地球化学、海洋化学、大气化学、环境化学、宇宙化学、星际化学等边缘学科。

进入 21 世纪，化学发展的趋势可以归纳为：寻求结构多样性的研究与功能研究相结合，加强复杂化学体系研究，重视化学信息学和高效计算机信息处理在化学中的应用，建立新的实验方法和方法学研究，跟踪、分析、模拟化学反应过程。

0.2 化学发展简史

火的使用是人类进入文明社会的伟大开端，同时也是人类在化学发展的道路上迈出的第一步。伴随着人类社会的进步，化学的发展过程可分为古代化学、近代化学和现代化学三个时期。

古代化学 17 世纪前化学知识来源于人类的生产和生活实践，还没有形成理论体系。人们通过烧制陶器、冶炼金属、炼丹、炼金、医药化学等实践积累起大量的化学知识和工艺技术，也对自然界中物质变化的规律性进行了一定的探讨，这为化学学科的发展奠定了基础。

近代化学 伴随着欧洲工业的蓬勃发展，从 17 世纪下半叶到 19 世纪中期，近两百年的时间内，化学逐渐形成并发展成为一门以实验为依据的独立学科。这一时期，波义耳(Boyle)提出元素的概念，拉开了近代化学发展的序幕；拉瓦锡(de Lavoisier)开创了实验定量分析的科学方法，否定了“燃素说”，使化学沿着正确的轨道发展；道尔顿(Dalton)根据化学反应的各种定律提出了原子学说，使当时的化学知识和理论得到了合理的解释；门捷列夫(Mendeleev)提出了元素周期律，创建了第一张元素周期表，大大地促进了化学研究的系统化发展；无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四大分支学科的建立，标志着近代化学发展到了成熟阶段。

现代化学 进入 20 世纪后，科学上的一系列重大发现对于人们关于原子不可分割的观念产生了巨大的冲击，同时也把化学研究推向了更深层的微观世界。卢瑟福(Rutherford)的“太阳系”有核原子模型及量子力学基础上的原子结构模型和化学键理论的建立，揭示了原子的内部结构、微观粒子运动规律和分子运动本质。这一时期，化学发展高度分化又高度综合，延伸出高分子化学、应用化学、化学工程、材料化学、环境化学等分支学科，化学进入一个黄金的时代。

表 0-1 列出了化学发展史上重要的科学家、发现、专著和思想等内容

表 0-1 化学发展史上重要的科学家、发现、专著和思想

前 10000 年	中国出现陶器的烧制，之后人们学会了烧瓷和上釉等
前 9000 年	人们开始冶炼铜
前 7000 年	在小亚细亚人们开始冶炼金属铅
前 6000 年	黄金制品在古埃及和中东地区广泛流传
前 5000 年	古埃及开始使用陨铁

续表

前 3500 年	在美索不达米亚地区二氧化硅被用于制造玻璃
前 2000 年	单质硫和汞在中国和古印度被使用
前 1200 年	赫梯人开启铁器时代
前 500 年	中国春秋末年的《墨子·经下》中提出五行学说及物质变化“五行无常胜”的观点，并提出物质的最小单位是“端”的观点
前 420 年	留基伯和德谟克利特提出物质的原子论：原子和虚空是万物的本源，万物之所以不同，就是由于组成各物质的原子在数目、形状和排列上不同
前 400 年	德谟克利特提出朴素的原子论：万物由大小和质量不同的、不可分的、运动不息的原子组成
前 350 年	亚里士多德提出四元素学说：万物是由火、水、气和土按合理分配组合构成的，改变物质中这四种元素的比例，一种物质就变成另一种物质
前 300 年	中国战国时期的《周礼·考工记》中，有世界上最早的合金成分研究的记载
前 200 年	中国炼丹术兴起
300 年	炼金术从古埃及向四周延传
800 年	古印度冶金家发现金属锌；阿拉伯炼金士提出金属可相互转变的见解及四元素相克的理论
900 年	中国发明黑火药，这是化学能转变为热能的重大发现
1250 年	马格努斯分离出元素砷
1450 年	瓦伦丁发现元素铋；索尔德发现元素锑
1661 年	波义耳在其著作《怀疑派化学家》中提出将化学作为一门独立的科学来看待的观点，同时对化学元素给出一个科学的定义，拉开了近代化学发展的序幕
1669 年	布兰德发现元素磷；斯悌诺发现各种石英晶体都具有相同的晶面夹角，化学晶体学研究由此起步
1703 年	贝歇尔、施塔尔提出燃素学说
1735 年	勃兰特证明蓝色玻璃的颜色来自元素钴；乌罗阿发现一种新元素，后来这种元素被命名为“铂”
1750 年	布拉克实现二氧化碳气体的分离

续表

1751 年	克朗斯塔特发现元素镍
1753 年	杰弗鲁瓦发现元素铋
1755 年	布拉克在矿物中发现镁
1766 年	卡文迪什发现元素氢,对氢气的性质做了较系统的研究
1771 年	舍勒发现元素氟
1772 年	卢瑟福从生物呼出的空气中分离出氮气,但不承认其是空气的成分,是一种有害气体(noxious gas)
1773 年	舍勒首先分离出氧气
1774 年	舍勒通过实验制备出较为纯净的氯气;加恩还原二氧化锰制得金属锰;拉瓦锡提出质量守恒定律,即化学变化中,物质的质量不变
1777 年	拉瓦锡提出燃烧氧化学说,它彻底地否定了燃素学说,促进了化学的迅速发展;拉瓦锡还提出质量守恒定律
1778 年	舍勒发现钼元素
1783 年	鲁亚尔兄弟制得金属钨
1787 年	克劳福德发现元素锶
1789 年	拉瓦锡在其著作《化学概要》中列出第一个元素分类表和新的化学命名法,并运用正确的定量观点叙述当时的化学知识,奠定了近代化学的基础;克拉普罗特发现铀
1791 年	格雷格发现金属钛,但这种元素 1910 年才被提纯出来
1792 年	伏打发表最早的金属电势次序表,电化学研究起步
1794 年	加多林发现金属钇
1797 年	沃克兰制得金属铬
1798 年	沃克兰在翡翠中发现金属铍
1799 年	普鲁斯特提出定比定律,即每种化合物各组分元素的质量皆有一定比例;贝托莱提出化学平衡和可逆反应的概念
1800 年	伏打发明化学电堆,这也是世界上第一个电池
1801 年	曼努埃尔发现元素钒;哈切特发现元素铌
1802 年	厄克贝里发现元素钽

续表

1803 年	道尔顿提出原子学说，这是近代化学的又一次革命；沃拉斯顿分离了元素铑和钯；亨利提出气体溶解定律
1804 年	台耐特发现铱和锇；道尔顿提出倍比定律
1807 年	戴维利用电解法分离金属钾和钠；道尔顿提出混合气体分压定律
1808 年	盖-吕萨克提出了气体简比定律；戴维实现了硼、镁、钙、锶、钡的分离
1811 年	库特瓦在海藻灰中发现元素碘
1812 年	阿伏加德罗提出了阿伏加德罗定律和分子理论
1813 年	盖默林创编重要的化学工具书《理论化学手册》(后改名为《盖默林无机化学手册》)
1814 年	贝采里乌斯提出化学符号和化学方程式书写规则
1817 年	贝采里乌斯发现硒；斯特罗迈厄发现元素镉；阿尔费特孙发现元素锂
1823 年	贝采里乌斯从沙砾中分离出单质硅
1825 年	巴拉尔德发现元素溴；奥斯特发现元素铝
1828 年	维勒通过化学反应制出生物体内的有机物尿素，推翻了有机物的“生命力”学说
1829 年	贝采里乌斯发现金属钍
1830 年	塞夫斯特伦发现元素钒
1839 年	莫桑德尔发现元素镧
1840 年	赫斯发现化学反应热效应守恒定律即赫斯定律：任何一个化学反应过程，不论一步完成还是分步完成，所放出的总热量相同
1843 年	莫桑德尔发现元素铽和铒
1844 年	克劳斯发现元素钌
1850 年	威廉米提出动态平衡概念，开创了化学动力学的定量研究；克劳修斯提出热力学第二定律
1852 年	本生发现本生灯
1858 年	凯库勒提出碳链学说，这个观点构成有机化学的基础
1860 年	康尼查罗提出原子-分子说，解决了原子学说与分子学说的争论，开创了化学发展的新时期

续表

1860 年	本生和基尔霍夫通过光谱确定元素铯
1861 年	本生和基尔霍夫通过光谱确定元素铷;克鲁克斯鉴定元素铊
1863 年	赖希和里希特发现元素铟;索尔维实现氨碱法的工业化
1869 年	门捷列夫提出第一张元素周期表,促进了化学研究的系统化发展
1874 年	吉布斯提出热力学势的概念,为判断化学反应的方向及化学平衡提供了依据
1875 年	通过光谱,人们观察到门捷列夫在 1871 年预测的元素镓
1886 年	莫瓦桑实现氟元素的分离;迪克勒发现元素锗
1889 年	阿伦尼乌斯提出化学反应速率与温度的关系式,即阿伦尼乌斯公式,并提出活化络合物分子和反应活化能的概念
1893 年	维尔纳提出配位理论学说,配位化学从此得以建立
1894 年	瑞利和拉姆塞通过液化空气分离出氩,随后的 3 年内拉姆塞和特拉弗斯又分离出氖、氪、氙
1895 年	拉姆塞发现化学元素氦,首次在地球上找到所谓的"太阳元素"
1896 年	贝克勒尔发现放射性
1897 年	汤姆孙发现电子并创建葡萄干布丁原子模型
1898 年	居里夫妇发现放射性金属元素钋
1899 年	德比尔恩从沥青铀矿物中得到元素锕
1900 年	卢瑟福实现放射性辐射的分离,并将其归类为 3 种辐射类型:α 射线、β 射线、γ 射线;多恩发现稀有元素氡
1901 年	德马塞从含有杂质的钐中发现元素铕
1909 年	哈伯设计适用于工业生产的合成氨方法,极大地促进了肥料与炸药工业的发展
1911 年	卢瑟福根据粒子衍射实验提出"太阳系"有核原子模型
1913 年	玻尔提出半量子化的原子模型
1916 年	科塞尔提出离子键理论;路易斯提出共价键理论
1917 年	卢瑟福发现质子
1920 年	施陶丁格提出高分子的概念
1924 年	德布罗意提出微观粒子具有波粒二象性的假设

续表

1925 年	斯达克、塔克和柏格发现元素铼，它是最后一个被发现的非人造金属元素
1926 年	薛定谔建立微观粒子的波动方程，即薛定谔方程
1927 年	戴维孙、革末和汤姆孙分别进行了电子衍射实验，证实了德布罗意的假设；海森伯提出不确定原理，对于微观粒子的运动进行了描述
1928 年	弗莱明发现青霉素；十年后弗洛里找到大量提纯青霉素的方法
1932 年	查德威克发现中子；划时代巨著《高分子有机化合物》出版，成为高分子科学诞生的标志
1935 年	石油化学工业的发展使得尼龙开始进入大规模生产
1937 年	佩里尔和塞格雷制出第一种人造元素锝
1940 年	麦克米兰用中子轰击元素铀得到第一种超铀元素镎
1942 年	侯德榜发明联合制碱法，1943 年中国化学工程师学会一致同意将这一新的联合制碱法命名为“侯氏联合制碱法”
1953 年	克里克和沃森发现 DNA 的组成和双螺旋结构
1962 年	巴特利特合成第一种惰性气体化合物六氟合铂酸氙
1965 年	汪猷、邢其毅等全合成结晶牛胰岛素，是世界上首次人工合成牛胰岛素蛋白质
1973 年	伍德沃德完成维生素 B_{12} 的全合成
1985 年	新型碳单质富勒烯 C_{60} 被发现
1991 年	碳纳米管被发现
1995 年	玻色-爱因斯坦凝聚态被观察到，其在宏观尺度下表现出量子行为
2010 年	117 号元素被人工合成，2016 年被 IUPAC 命名为 Tennessee(Ts)
2015 年	118 号元素被发现，2016 年被 IUPAC 命名为 Oganesson(Og)，至此元素周期表中第 7 周期被全部填满

0.3 化学与人类发展的关系

化学的历史与人类进步和社会发展有着密切联系，化学创造了人类美好的生活。古代的烧陶、冶金及医药等方面与化学息息相关，现代化学已经渗透到国民经济发展、人类生活改善及国家安全保护等方面的每一个角落。可以说，化学

在最近百年的发展中,对推动人类社会的可持续发展起到了核心作用。

目前,全世界人口已达 80 亿,而粮食的年总产量为 20 多亿吨。利用化学生产化肥和农药,在可耕种土地面积有限的前提下,增加粮食单产,是解决全球人口快速增长带来的粮食短缺问题的必需手段。近年来化学在创制高效肥料和高效农药,特别是与环境友善的生物肥料和生物农药,以及开发新型农业生产资料等方面发挥了巨大作用。

化学在能源的开发和利用上也发挥着重要作用。煤炭、石油和天然气是当前人类使用的主要能源。煤炭的转化、石油的炼制和石油化工产品的生产都离不开化学工业。地球上这些能源的储量是有限的,开发新能源和提高现有能源的利用率已势在必行。将太阳能转化为电能、化学能的研究已全面展开,小功率太阳能电池已经被开发使用。大规模、大功率的光电转换材料方面的探索研究将进一步促进太阳能的开发利用。氢气被认为是一种理想的二次能源。进入 21 世纪以来,氢能的开发利用步伐逐渐加快。随着燃料电池技术的不断完善,以燃料电池为核心的新兴产业将使氢能的清洁利用得到最大限度发挥。创制和开发出多种新型催化剂,提高煤、天然气和煤层气的综合优化利用也是有效利用能源的重要手段。

化学为满足人类对物质的需要做出了极为重要的贡献。创造新物质是化学家的首要任务。现在,几乎所有的天然化合物及人们感兴趣的具有特定功能的非天然化合物都能通过化学合成的方法获得。例如,结构极其复杂的维生素 B_{12} 和海葵毒素($C_{129}H_{223}N_{3054}$,64 个不对称性手性中心,异构体数目为 2^{71})的全合成表现出科学与艺术的高度结合。合成材料的出现是 20 世纪人类文明的重要标志。合成塑料、合成纤维和合成橡胶这三大高分子化学的突破性成就极大地推动了化学工业的发展;电致发光、液晶材料的出现促进了电视、计算机和手机工业的发展;超导材料的发现使低温下电能传输、大功率电动机制造、高能粒子加速器、磁悬浮运输、受控热核反应、储能等成为可能。社会的发展进步使人们需要各种具有特殊性质和功能的材料,而化学是新材料的“源泉”,由此延伸出来的材料化学已成为化学研究的又一热门领域。

现代工业为人类带来大量物质财富的同时,也带来了废气、废水、废渣等危害人类生存的有害物质。全球变暖导致冰川面积不断减少、臭氧层出现空洞,以及雾霾现象等,都是人类生存环境受到破坏的表现。随着各种环境问题的出现,人们开始反思传统化学工业的不足,在治理环境问题的同时,也注重环境问题的预防,于是发展出绿色化学,旨在提高生产效率或优化产品效能的同时,提高资源和能源的利用率,减轻污染程度,改善环境质量。

化学在控制人口数量、克服疾病和提高生存质量等人口与健康诸方面也发

挥了重大作用。20 世纪，化学家们通过合成、半合成或从动植物、微生物中提取而得到的临床有效的化学药物超过 2 万种，常用的有 1000 余种。例如，青霉素的成功研制大大增强了人类抵抗细菌性感染的能力，使人类的平均寿命大大提升。青蒿素的发明为人类带来了一种新结构类型抗疟疾药，解决了长期困扰医学界的关于喹啉类药物产生耐药性疟疾的治疗问题，挽救了无数生命。化学工作者一直在不断创制包括基因疗法在内的新药物和新方法。

总之，化学与人类的衣、食、住、行及能源、信息、材料、国防、环境保护、医药卫生、资源利用等方面都有密切的联系，它是一门社会迫切需要的实用学科。

0.4　无机化学的继往开来

无机化学是在原子和分子的层次上研究无机物的组成、结构、性质和变化规律的科学。近代化学之前漫长的化学实践中，无论是早期的烧陶、彩釉、冶金，还是后期的炼丹术、炼金术都是无机化学的范畴；近代化学的早期研究也是无机化学的内容。除有机化学外，其他后期的化学分支大都是从无机化学中分化、衍生、成长起来的，可以说无机化学是化学科学的基础和母体。

0.4.1　无机化学的发展历程

早在公元前 6000 年，人类就使用二氧化硅、三氧化二铝和其他一些金属氧化物（如氧化亚铁、氧化铁、氧化钙和氧化钾等）来烧制陶器，后逐渐发展为彩陶、白陶、釉陶和瓷器。公元前 5000 年左右，人类发现天然铜的性质坚韧，不易破损，并掌握以木炭还原主要成分为碱式碳酸铜的孔雀石冶炼金属铜的技术。我国在春秋战国时期（公元前 770 年—公元前 221 年）掌握了从铁矿炼铁和由铁炼钢的技术；同时，对金、银等金属也开始应用，并有了鎏金技术。

公元 2 世纪初，我国出现了炼丹术，虽然其具有神秘的宗教色彩，但一代代炼丹师们的炼丹实践完成了很多化学转变，积累了许多化学知识，人们也对自然界中物质变化的规律性进行了一定的探讨。东汉炼丹家魏伯阳所著的《周易参同契》是世界上最早的炼丹术专著。东晋的炼丹大师葛洪所著的《抱朴子内篇》更是集汉魏以来炼丹术之大成，记载很多丹药配方、炼丹设备和化学变化，如 HgS 和 Hg，Pb_3O_4 和 Pb 之间的转换和使用雌黄、硝石、松脂三物制取单质砷的方法。唐代的孙思邈在《太清丹经要诀》中记述了用雄黄、雌黄与锡来制取单质砷的过程，在丹经内伏硫磺法中还记载了黑火药的三种组分——硝酸钾、硫磺和木炭。唐末和宋代火药已经被用于武器生产和战争，13 世纪时火药经印度商人传到阿拉伯，并于 14 世纪传入欧洲。唐代《新修本草》中记载了 109 种无机药物，

其中很多是炼丹术中的无机矿物质。明代李时珍的《本草纲目》中对无机药物的化学性质及蒸馏、蒸发、升华、重结晶、灼烧等操作做了详细的记述，还把铜及其合金区分为赤铜、白铜、黄铜、青铜等。清代《本草纲目拾遗》中无机药物已经增加至 335 种。明代宋应星所著的《天工开物》是 16 世纪世界罕见的化学工艺百科全书，其中详细记述了陶瓷器、铜、钢铁、食盐、焰硝、石灰、红黄矾等几十种无机物的生产过程。与此同时，西方的炼金术大师们通过各种实验对矿物质的相互转化有了新的认识和记载，并发展了许多实验技术。8 世纪时，阿拉伯炼金术士海扬(Hayyan)发现了硫酸、硝酸等无机酸。

到了 17 世纪，人们对酸碱有了更多的认识，波义耳不仅提出化学元素的科学概念，同时也为酸碱下了明确的定义，并发明了酸碱指示剂。波义耳的工作使人们对化学有了正确的认识，并使化学迅速地发展起来。到了 18 世纪，氢气、氮气、氧气、二氧化碳等气体相继被确认；一系列无机酸如砷酸、钼酸、氢氰酸、草酸等被制取；大量的新元素被发现，到 19 世纪中叶已经有 60 多种元素被发现。19 世纪末期，瑞士化学家维尔纳(Werner)提出配位化合物的概念，创立配位化学理论，极大地丰富和发展了无机化学。经过一百多年的发展，配位化学在分析化学、有机合成、催化作用等领域已经占有重要地位。维尔纳是科学界公认的近代无机化学结构理论的奠基人。

随着生产和生活的需要，许多无机酸碱的制取不得不走出实验室，进入化学工业生产。硫酸在纺织、冶金等工业的大量使用，使早期的铅室法生产硫酸不能满足需要，经过长期的努力最终发展成为现代的接触法生产硫酸工艺。1788 年，法国化学家吕布兰(Leblane)发明了以氯化钠、硫酸、木炭和碳酸钙为原料的制碱方法；1862 年，比利时工业化学家索尔维(Solvay)提出以氨、氯化钠为主要原料的氨碱法制碱，此法产量大、质量高、废物少；1942 年，我国化工专家侯德榜发明了举世闻名的“侯氏制碱法”。合成氨工业从实验室研究到工业化生产经历了 150 年的时间，许多化学家为此做出了贡献，其中德国化学家哈伯(Haber)的工作最为重要，他也因此获得了 1918 年的诺贝尔化学奖。

从 17 世纪到 19 世纪末期，无机化学的发展非常迅速，但是 19 世纪末期到 20 世纪中期的 50 年时间里，无机化学发展较为缓慢。

第二次世界大战之后，随着各种表征原子、分子和晶体结构的技术的出现，无机化学的研究也从宏观进入微观，无机化合物的性质与原子、分子的结构联系起来，于是人们对物质的认识有了质的飞跃。

在先后不到 20 年的时间里，20 余种反映无机化学发展状况的杂志和期刊陆续出刊，如 1955 年英国的《无机及核化学学报》，以及 1956 年及之后的几年里苏联、美国、法国、瑞士相继出刊的《无机化学学报》等。

20 世纪 40 年代起，有十几种超铀元素被发现，十几种稀有气体化合物被合成；利用新试剂和新技术，氯化砷（Ⅴ）、氧化硒（Ⅳ）、高溴酸及其盐、金属的特高价和特低价化合物等一些长期以来被认为不能存在的化合物被制得；二茂铁、硼烷、富勒烯、大环配位化合物、稀土无机发光材料、铂系抗癌药物等具有新型结构的物质被合成；金刚石和碳化硅等超硬材料被工业化和商品化。同时，无机化学与其他学科的相互渗透，一系列边缘学科获得蓬勃发展。这些成果的取得标志着无机化学的伟大复兴。由此，无机化学进入高速发展时期，同其他化学分支学科一样，从宏观向微观深入、从定性向定量过渡、从描述性科学向推理性科学发展。

0.4.2 现代无机化学的发展方向

现代无机化学的发展特点和发展需要决定了现代无机化学的以下几个主要发展方向。

无机合成与制备化学 化学的主要任务是创造新物质，合成化学是化学学科的中心，它不仅使人类拥有千百万种化合物，同时也带动了产业革命，推动了社会科技的发展；它是人类改造世界、创造未来的重要手段。尤其是近年来社会科技迅猛发展，对新型功能材料的需求越来越高，合成化学研究更是尤为重要。

无机合成与制备化学是合成化学的重要组成部分，与国民经济的发展息息相关，工业中广泛使用的三酸、两碱，农业生产中必不可少的化肥、农药，基础建设中使用的水泥、玻璃、陶瓷等无不与其有关。无机合成与制备化学带动产业革命的例子也比比皆是。例如，20 世纪 50 年代初无机固体造孔合成技术的进步，促使一系列分子筛催化材料被开发，使石油加工和石化工业取得革命性发展；近年来纳米态及团簇的合成与组装技术的开发，大大促进了高新技术材料与产业的发展。

无机合成与制备化学研究的主要内容有：无机化合物如配位化合物、簇合物、非整比化合物及无机高分子化合物等的合成；具有特殊结构如特殊孔道、缺陷、表层等无机化合物和材料的合成；具有特定聚集态和形貌如团簇、纳米膜等无机材料的合成与制备；无机材料的组装、复合。无机合成与制备化学还研究这些化合物、新材料的合成路线、合成方法和技术。这些研究为讨论无机化合物的结构、性能和合成反应的关系，揭示新规律和化学原理提供了基础，同时也促进其他化学分支学科和相关学科的发展。

配位化学 配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门独立的、同时也与化学各分支学科及物理学、生物学等相互渗透的综合性学科。它所研究的主要对象是配位化合物（coordination compound）。虽然对配位化合物的成键和反

应性的解释始于19世纪中叶，但配位化合物的发现一般认为可追溯到16世纪。1597年，德国炼金术士利巴威厄斯(Libavius)发现铜盐在氨水中会形成深蓝色溶液{$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$}，1704年德国颜料技师迪思巴赫(Diesbach)发现普鲁士蓝{$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$}。实际上，用配位化合物作染料早在我国周代(公元前1046年—公元前256年)就开始了。《诗经》中记载“缟衣茹藘”“茹藘在阪”，“茹藘”是指茜草，当时用茜草根和黏土或白矾制成牢固度很好的红色染料，其实际上是存在于茜草根中的二羟基蒽醌和黏土中的铝离子和钙离子形成的红色配位化合物。1798年，普鲁士化学家塔萨尔特(Tassaert)将钴盐与氨水反应得到橙黄色的结晶{$[Co(NH_3)_6]Cl_3$}，标志着对配位化合物研究的开始。1893年，瑞士化学家维尔纳提出现在常称为“维尔纳配位理论”的学说，配位化学从此得以建立。

经典的配位化学研究主要限于金属原子或离子与其他配体分子或离子的相互作用。量子理论、价键理论、分子轨道理论确立后，配位化学取得蓬勃发展。1951年，英国化学家威尔金森(Wilkinson)和德国化学家费歇尔(Fischer)合成出二茂铁夹心化合物，突破了传统配位化学的概念，并带动了金属有机化学的迅猛发展。1953年，德国化学家齐格勒(Ziegler)和意大利化学家纳塔(Natta)发明了用于烯烃聚合的催化剂，使高效率、高选择性过渡金属配位化合物催化剂的研究得到进一步发展。20世纪60年代，德国化学家艾根(Eigen)和英国化学家波特(Porter)提出溶液中金属配位化合物的生成机理。1967年，美国化学家佩德森(Pedersen)发现冠醚具有与金属离子及烷基伯铵阳离子配位的特殊性质，美国化学家克拉姆(Cram)从大环配位角度将其定义为主客体配位化合物。法国化学家莱恩(Lehn)发现穴醚化合物并提出超分子概念。莱恩等人在超分子化学领域中的杰出工作使得配位化学的研究范围大为扩展，为配位化学开拓了一个富有活力的广阔前景。我国化学家徐光宪指出，21世纪的配位化学是研究具有广义配位作用的泛分子的化学。

配位聚合物(coordination polymer)是由桥联配体和金属离子通过配位键形成的具有高度规整的无限网络结构的配位化合物。因结构可以调控、修饰，热稳定性较好，配位聚合物具备了一般无机物和有机物的特点，结合了复合聚合物和配位化合物两者的特性，其在选择性吸附、化学传感、电致发光、气体储存、多相催化、分子识别等方面具有巨大的应用潜力。例如，1995年美国的Moore教授在*Nature*上报道了金属银与2,4,6-三(对氰基苯基乙炔基)苯形成的三维网状聚合物，其呈蜂窝状骨架结构，具有生物活性，能促进细胞的增大。1999年美国的Yaghi教授课题组在*Nature*上发表了由金属锌和对苯二甲酸构建的IRMOF-1，其对气体和有机小分子表现出良好的吸附能力。同年，香港科技大学Williams

教授在 *Science* 上发表了由硝酸铜和均苯三甲酸构筑的 HKUST－1，其具有 9 nm × 9 nm 孔道的三维网状结构和较高的热稳定性（> 240 ℃）。近二十年来，配位聚合物的研究发展迅速，成为当前无机化学研究中最为活跃的领域之一。

无机固体化学　无机固体化学跨越无机化学、固体物理学、材料科学等学科，是当前无机化学学科中十分活跃的新兴分支学科。它研究无机固体物质的合成方法、形成机制及其原子排布与物理性质关系，组成上包括不含 C—H 键的所有固体物质。无机固体化学对于固体物理学的发展和功能材料的现实应用起到关键的桥梁作用。固体物理学理论的发展依赖于新固体物质的合成及其相关新物性的发现，而先进设备中必不可少的功能材料的开发亦是以无机固体化学的构效关系研究和大量基础固体新物质为基础的。因此，无机固体化学对现代科学和新材料的发现及技术变革至关重要。当前，由于磁电、半导体、光电、量子等各个技术应用领域的发展及能源环保要求的提高，无机固体化学已成为现代社会发展的支撑学科之一。

无机固体化学研究的内容十分广泛，包括功能电介质、非线性光学晶体、离子导体、稀土发光材料、光磁电耦合材料、沸石、合金、玻璃物质、非常规合成方法和固体表征技术等。其中，功能电介质在传感、换能、探测、医疗、通信、国防等领域具有广泛的应用价值，是现代高新技术所需的关键功能固体材料之一。具有优异压电/铁电性、储能等固体电介质的结构设计及创制是当前研究的热点。非线性光学晶体是光电子学器件的关键材料。各发达国家都将其作为一项重要战略材料列入优先发展的高技术发展计划中。新型非线性晶体研究已成为无机固体材料研究的前沿和热点。我国的非线性光学晶体的研究和产业处于世界领先地位，其基础是我国科学家早年提出的阴离子基团理论。离子导体是一类以带电离子的迁移实现导电的材料，由于其在储能和能源转换中的应用，对于碳中和经济的实现至关重要。光磁电耦合材料是新概念量子材料领域极其重要的科学前沿，和异常热电输运、高温超导、量子计算等都有密切的关联，近年来也发展迅速。

金属有机化学　金属有机化学研究金属与有机基团直接键合的一类化合物，在这些化合物中与金属直接键合的绝大多数是碳原子，但也有其他原子。金属有机化学打破了无机化学与有机化学的传统界限，是二者相互渗透的交叉学科。1827 年发现的蔡斯（Zeise）盐 $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ 是第一种金属有机化合物，其结构在 120 多年后才被测定。1951 年，夹心化合物二茂铁$[Fe(C_5H_5)_2]$的合成揭开了金属有机化学的新篇章，随后大量的过渡金属与烯烃、炔烃、苯等生成的金属有机化合物被合成，金属有机化学研究迅速发展起来。

主族金属形成的金属有机化合物，如有机锂、有机镁和有机铝等，能提供稳

定且活泼的碳负离子，其可作为亲核试剂或强碱应用到不同类型的有机化学反应中，对有机化学的发展产生革命性影响。过渡金属有机化合物则通常用作催化剂，其不但能提高反应的选择性，且能为复杂分子的制备提供新的合成路线。20 世纪 30 年代，人们利用[$Co_2(CO)_8$]催化氢甲酰化反应。随后，基于过渡金属有机化合物催化剂的工业发展起来，包括烯烃聚合制聚乙烯和聚丙烯、尼龙制造业中丁二烯的氢氰化反应、醋酸生产中甲醇与 CO 的反应、硅树脂材料相关的氢硅化反应。这些反应的重要特征之一就是原子经济性，如[$Ru(CO)_2I_2$]$^-$催化甲醇羰基化制乙酸反应中，反应物的所有原子均转化为产物，理论原子经济性达 100%。

21 世纪，金属有机化学仍是一个活跃的研究领域。例如，航空航天生产过程中利用碳-金属原子键之间的连接键制备生产超轻金属，生产效率非常高且所得金属性能较为优异，可有效促进我国航空航天行业的发展；使用有机锑化合物能够治疗血吸虫病，有机汞化合物能够治疗黑死病；利用金属有机化合物与金属材料融合生成的新型金属膜质量得到明显提升，质地更为均匀且内部无气泡产生。

原子簇化学 原子簇化学是当前无机化学中极其活跃的领域之一。原子簇(cluster)的名称最早是由美国化学家科顿(Cotton)于 1966 年提出的，1982 年我国化学家徐光宪建议将原子簇化合物定义为以三个或三个以上原子直接键合构成的以多面体或笼为核心，连接外围原子或基团而形成的结构单元。原子簇可分为非金属原子簇和金属原子簇两大类，X 射线衍射技术的发展加速了原子簇化合物的合成、结构和性能研究。

非金属原子簇中，研究较早、较为成熟的一类是硼原子簇，包括硼烷及其衍生物。20 世纪 80 年代，以富勒烯、碳纳米管为代表的碳原子簇被发现。因这种碳原子簇独特的结构与性质，其研究工作已经扩展到物理学、材料学、医学、生命科学等领域，具有深远的潜在应用前景。1996 年，英国化学家克罗托(Kroto)、美国化学家柯尔(Curl)和斯莫利(Smalley)因发现 C_{60} 获得诺贝尔化学奖。除硼、碳外，磷、硫、砷等非金属元素也可形成原子簇。

金属原子直接键合形成多面体或缺顶多面体骨架为特征的金属原子簇(metal cluster)，其最基本的共同点是含有金属-金属(M-M)键。金属原子簇主要集中在 d 区元素。根据配体类型不同，可将金属原子簇分为羰基簇和非羰基簇；根据簇金属的不同，则可分为同核簇和异核簇。自 1964 年合成第一例含有金属-金属四重键的化合物 $K_2[Re_2Cl_8]\cdot 2H_2O$ 以来，人们合成出大量不同类型的金属原子簇，提出了多面体骨架电子对理论，并探究其在生物固氮、催化、超导等领域的应用。

目前，研究簇合物的成核与形成机制、组成与电子构型、几何结构、稳定性规律等是原子簇化学的主要工作方向。

生物无机化学　生物无机化学是由无机化学与生物学、环境科学、医学等学科交叉所形成的一门独立的、系统的新兴学科，诞生于20世纪60年代，主要标志是1971年国际学术期刊*Journal of Inorganic Biochemistry*（原名*Bioinorganic Chemistry*）的创立。它主要研究无机元素的生物学效应，即生物体内存在的各种元素，尤其是微量的金属元素与体内有机配体所形成的配位化合物的组成、结构、形成、转化及在一系列重要生命活动中的作用。

当前生物无机化学研究的热点领域主要有：各种无机元素尤其是微量金属元素与生物体内物质的相互作用；金属蛋白和金属酶化学结构与功能的研究；金属离子与细胞的相互作用研究；离子载体；金属酶和模拟酶的应用；电子传递反应；生物矿化；金属药物和环境生物无机化学。其中，金属药物的发展在生物无机化学领域中有很重要的地位。被誉为"抗癌药里的青霉素"的顺铂的发现，为癌症的治疗带来一次革命。1995年，世界卫生组织（WHO）对上百种抗癌药物的疗效统计表明，顺铂的综合疗效位居第2位。目前，临床上使用的三代铂类抗癌药包括顺铂（第一代）、卡铂和奈达铂（第二代）、奥沙利铂和乐铂（第三代）。此外，人们还开发了钌、铑、锡、钛等非铂类金属抗癌药物。金属药物在其他方面也有重要应用，如金的硫醇盐可用于治疗类风湿关节炎，含铋的化合物枸橼酸铋钾能抑制幽门螺杆菌，碳酸锂制剂可治疗躁郁症。

能源化学　能源是人类生存和发展的重要物质基础。煤、石油、天然气等化石燃料是一类非再生能源，储量极其有限，因此，开发新能源是当今人类面临的十分迫切的课题。氢气作为燃料，产生的热值高（142.14 $kJ\cdot mol^{-1}$），产物是水，对生态环境无污染，且来源广泛，制取途径多样，因此被认为是理想的二次能源。进入21世纪以来，氢能的开发利用步伐逐渐加快，一些发达国家和我国都将氢能列为国家能源体系的重要组成部分。作为一种理想的清洁能源，氢能在燃料电池领域的应用备受瞩目。燃料电池将氢气直接氧化产生电能，不受热机效率限制，能量利用率高达80%，且可避免地球的"温室效应"。近年来，随着燃料电池技术的不断完善，氢燃料电池汽车、氢燃料电池叉车、分布式电源、应急电源等以燃料电池为核心的新兴产业得到快速发展。我国在北京奥运会、上海世博会和广州亚运会期间都开展了燃料电池汽车的示范运行探索实践。

太阳能具有总量丰富、清洁和广泛持久存在的优势，是应对能源短缺、气候变化和节能减排的重要选择之一。但太阳能不能被直接利用，需要转换为热能、电能或化学能。利用太阳能分解水制氢是化学家很感兴趣的工作。水分解为氢和氧所需的最低能量为286 $kJ\cdot mol^{-1}$，太阳光中只有紫外光（250 nm）才能达到

这个要求,但从太阳到达地面的紫外光只占极小部分,且水不吸收这个频率的光,因此太阳光不能直接光解水。若在水中加入少量光催化剂,则可实现用太阳光分解水制氢,这时的光解机制是通过光催化剂或电极吸收太阳能产生光生载流子,继而将水分解成氢气和氧气。1972 年,日本科学家藤岛昭(Fujishima)等发现 TiO_2单晶电极在光照下分解水产生氢气,使太阳能直接转换为化学能成为可能。在光催化分解水体系中,催化剂的种类、半导体材料的能带结构、晶粒大小及形貌等制约产氢效率,因此,新型复合催化剂的设计与合成是提高光催化产氢效率的关键。

此外,还有许多领域的研究备受人们关注,如无机超分子化学、非金属无机化学、核化学和放射化学等都有着广阔的发展空间。

在这样广阔而深厚的基础上,现代无机化学的发展势必繁花似锦、硕果满园。

参考文献

[1] Miessler G A, Fischer P J, Tarr D A. Inorganic Chemistry. 5th ed. Boston: Pearson Education Ltd, 2014.

[2] 林承志. 化学之路——新编化学发展简史. 北京:科学出版社,2011.

[3] 凌永乐. 化学元素的发现. 北京:商务印书馆,2009.

[4] 展树中,邓远富,任颜卫. 现代无机化学. 北京:化学工业出版社,2020.

[5] 华彤文,王颖霞,卞江,等. 普通化学原理. 4 版. 北京:北京大学出版社,2013.

[6] 徐如人,庞文琴,霍启升. 无机合成与制备化学. 2 版. 北京:高等教育出版社,2009.

[7] 刘伟生,卜显和. 配位化学. 2 版. 北京:化学工业出版社,2022.

[8] 梁文平,唐晋,王夔. 21 世纪化学学科的发展趋势. 创新科技,2006,11:44-45.

[9] 林建华. 中国无机固体化学领域的发展现状和未来挑战. 科学观察,2023,18(1):7-9.

1 化学基础知识

目录

1.1 气体 …… 21
1.1.1 气体的状态方程 …… 21
1. 理想气体的状态方程 …… 21
2. 实际气体的状态方程 …… 23
1.1.2 混合气体的分压定律 …… 25
1.1.3 气体扩散定律 …… 28
1.1.4 气体分子的速率分布和能量分布 …… 29
1. 气体分子的速率分布 …… 29
2. 气体分子的能量分布 …… 30
1.2 液体和溶液 …… 31
1.2.1 溶液浓度的表示方法 …… 31
1. 质量摩尔浓度 …… 31
2. 物质的量浓度 …… 32
3. 质量分数 …… 32
4. 摩尔分数 …… 33
1.2.2 溶液的饱和蒸气压 …… 34
1. 纯溶剂的饱和蒸气压 …… 34
2. 溶液的饱和蒸气压 …… 34
1.2.3 稀溶液的依数性 …… 35
1. 溶液的沸点升高 …… 35
2. 溶液的凝固点降低 …… 37
3. 渗透压 …… 38
1.3 固体和晶体 …… 39
1.3.1 晶体和非晶体 …… 39
1. 非晶体的特性 …… 40
2. 晶体的特性 …… 40

1.3.2 对称性 …… 40
1. 旋转和旋转轴 …… 41
2. 反映和镜面 …… 41
3. 反演和对称中心 …… 41
1.3.3 晶系和晶胞 …… 42
1. 7 个晶系 …… 42
2. 晶胞 …… 43
拓展学习资源 …… 44
总结与思考题 …… 44
习题 …… 44

第 1 章
化学基础知识

本章主要讲述气体(重点是理想气体)、液体(重点是溶液)和固体(重点是晶体)的一些基础知识。学习这些内容是为掌握化学原理做准备的,进而为理解元素化学的知识打好基础。

1.1 气体

气态、液态和固态是物质的 3 种通常的聚集状态。其中气态是一种较为简单的聚集状态,人们对气体性质的研究比较早,也比较多,并总结出许多经验公式。

1.1.1 气体的状态方程

1. 理想气体的状态方程

理想气体是人们为研究方便,在实际气体的基础上抽象出来的一种理想的模型。符合下面假定的气体即为理想气体:忽略气体分子的自身体积,将分子看成有质量的几何点;假设分子之间没有相互吸引和排斥,分子之间及分子与器壁之间发生的碰撞是完全弹性的,即碰撞过程中没有动能的损失。理想气体并不存在,但这种气体模型却很有用,它能够将实际问题简化,并在此基础上得到一些关于气体性质的关系式。

在高温低压下,实际气体分子间距离极大,分子间作用力极小;与气体占有的空间相比,气体分子的自身体积很小,几乎可以忽略。因此,高温低压下的实际气体接近理想气体,故理想气体模型是有实际意义的。

温度(T)、压强(p)、体积(V)和物质的量(n)是经常用来描述气体性质的物理量。对气体性质的研究得到了一些经验定律。

波义耳(Boyle)定律:当 n 和 T 一定时,气体的 V 与 p 成反比。其公式为

$$V \propto \frac{1}{p} \tag{1-1}$$

盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律:当 n 和 p 一定时,气体的 V 和 T 成正比。其公式为

$$V \propto T \tag{1-2}$$

阿伏加德罗(Avogadro)定律:当 p 和 T 一定时,气体的 V 和 n 成正比。其公式为

$$V \propto n \tag{1-3}$$

综合这些经验定律的公式可以得到

$$V = \frac{nRT}{p} \tag{1-4}$$

式中 R 为比例系数,也称摩尔气体常数。在国际单位制中,p 的单位为 Pa(帕斯卡)、V 的单位为 m^3(立方米)、n 的单位为 mol(摩尔)、T 的单位是 K(开尔文),此时 $R = 8.314\ Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

通常将式(1-4)写成

$$pV = nRT \tag{1-5}$$

该式称为理想气体的状态方程。

例 1-1 有一容积为 30 dm^3 的高压气瓶,可以耐压 2.5×10^4 kPa,试求在 298 K 时可装多少千克的 O_2 而不致发生危险。

解: 先求出气瓶可以盛装氧气的物质的量 n。由理想气体的状态方程 $pV=nRT$ 得

$$n = \frac{pV}{RT}$$

将题设条件代入,有

$$n(O_2) = \frac{2.5\times10^7\ Pa \times 30\times10^{-3}\ m^3}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298\ K} = 302.7\ mol$$

氧气的摩尔质量为 32 $g\cdot mol^{-1}$,故氧气的质量为

$$\begin{aligned} m(O_2) &= M(O_2)\,n(O_2) \\ &= 32\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}\times 302.7\ mol = 9.69\ kg \end{aligned}$$

即该气瓶可盛装 9.69 kg 的 O_2 而不致发生危险。

例 1-2 在 298 K,3.00×10^6 Pa 时,某气瓶内装有 10 mol 氮气。现将此气瓶加热到 350 K,并在此温度下打开阀门放出氮气,求当瓶内压强降为 1.00×10^5 Pa 时,放出的氮气的质量。

解：根据题意可知，放出氮气前后气瓶的体积不变，即气体的 $V_1=V_2$。

由理想气体的状态方程 $pV=nRT$ 得

$$V=\frac{nRT}{p}$$

故

$$\frac{n_1RT_1}{p_1}=\frac{n_2RT_2}{p_2}$$

即

$$n_2=\frac{n_1T_1}{p_1}\cdot\frac{p_2}{T_2}$$

将已知数据代入，求得气瓶内剩余的氮气的物质的量 n_2 为

$$n_2=\frac{10\ \text{mol}\times 298\ \text{K}\times 1.00\times 10^5\ \text{Pa}}{350\ \text{K}\times 3.00\times 10^6\ \text{Pa}}=0.284\ \text{mol}$$

放出氮气的物质的量为

$$n(\text{N}_2)=n_1-n_2=10\ \text{mol}-0.284\ \text{mol}=9.716\ \text{mol}$$

放出氮气的质量为

$$m(\text{N}_2)=n(\text{N}_2)M(\text{N}_2)=9.716\ \text{mol}\times 28\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=272.0\ \text{g}$$

2. 实际气体的状态方程

理想气体是在实际气体的基础上抽象出来的理想模型，理想气体状态方程也只是一种理想模式，仅在高温低压的情况下才能用于实际气体。而实际气体的性质与理想气体之间还有较大的偏差。因此，若讨论实际气体的性质，就必须对理想气体的状态方程进行修正。

到目前为止，人们已经提出 200 多种描述实际气体性质的状态方程。在这些方程中以荷兰人范德华（van der Waals）的工作最受人们重视。1873 年，范德华在前人研究的基础上考虑到实际气体分子与理想气体的差别，分别从实际气体分子自身体积和气体的压力这两方面对气体状态方程进行了修正，给出相应的修正因子 a 和 b，并揭示了实际气体与理想气体差别的根本原因。

理想气体的模型是忽略了气体分子自身体积，将分子看成只有质量的几何点；理想气体状态方程中的体积 $V_{理}$ 是气体分子可以随意运动的理想空间，且该空间可以无限地压缩。实际气体分子具有体积，实际气体的体积 V 不再是分子可以随意运动的理想空间，一个分子占据 A 点，另一个分子就不能同时在 A 点运动。且实际气体的体积也不可以无限地压缩。设每摩尔气体分子的体积为 b，则物质的量为 n 的实际气体，其分子的总体积为 nb，实际气体体积中的理想空间为

$$V_{理}=V-nb \tag{1-6}$$

实际气体分子间存在着分子间引力，因此实际气体分子碰撞器壁时产生的压强要比理想气体所产生的压强小，即理想气体的压强 $p_{理}$ 应该是实际气体的压强 p 与由于分子间引力而减小的压强之和。若用 $p_{内}$ 表示由于分子间引力而减小的压强，则有

$$p_{理}=p+p_{内} \tag{1-7}$$

$p_{内}$ 是由于内层分子对碰撞器壁的分子吸引产生的，它和内部分子的浓度成正比，也和碰撞器壁的外层分子的浓度成正比，即

$$p_{内}\propto\left(\frac{n_{外}}{V}\right)\left(\frac{n_{内}}{V}\right)$$

对于同一容器内的气体而言，这两部分分子的浓度相同，则

$$p_{内}\propto\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

令 a 为比例系数，上式变为

$$p_{内}=a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

于是有

$$p_{理}=p+a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \tag{1-8}$$

将体积和压强的修正项——式(1-6)和式(1-8)代入理想气体状态方程 $p_{理}V_{理}=nRT$，得

$$\left[p+a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V-nb)=nRT \tag{1-9}$$

式(1-9)就是范德华方程，其中 a 和 b 称为范德华常数。气体不同，范德华常数也不相同，例如：

He	$a=3.46\times10^{-3}\ \mathrm{m^6\cdot Pa\cdot mol^{-2}}$	$b=2.38\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$
O_2	$a=1.38\times10^{-1}\ \mathrm{m^6\cdot Pa\cdot mol^{-2}}$	$b=3.18\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$
CO_2	$a=3.658\times10^{-1}\ \mathrm{m^6\cdot Pa\cdot mol^{-2}}$	$b=4.29\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$

从上面的数据可以看出，a 和 b 的值能够反映出各种实际气体与理想气体之间的偏差程度。a，b 的值越大，实际气体与理想气体的偏差也越大。以上气体中，He 最接近理想气体。在范德华方程中，当实际气体的物质的量 n 为 1 mol 时，式(1-9)变为

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT \tag{1-10}$$

式中 V_m 表示 1 mol 实际气体的体积。

1.1.2 混合气体的分压定律

由两种或两种以上不发生化学反应的气体混合在一起构成的体系称为混合气体，其中组成混合气体的每一种气体都称为该混合气体的组分气体。显然，空气就是一种混合气体，它由 O_2，N_2，CO_2，H_2O 等气体混合而成，而其中的 O_2，N_2，CO_2，H_2O 等均为此混合气体的组分气体。

混合气体总的物质的量为 n，其中每种组分气体的物质的量为 n_i，显然有

$$n = \sum_i n_i$$

每种组分气体的摩尔分数为 x_i，则

$$x_i=\frac{n_i}{n}$$

某温度下，混合气体所具有的体积称为总体积，用 $V_总$ 表示。相同温度下，当某组分气体单独存在且与混合气体具有相同体积时，其所产生的压强称为该组分气体的分压，用 p_i 表示。于是，根据理想气体状态方程，有

$$p_iV_总=n_iRT \tag{1-11}$$

1801 年，英国科学家道尔顿（Dalton）通过大量的实验指出：混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。这就是混合气体的分压定律，也称道尔顿分压定律。其数学表达式为

$$p_总 = \sum_i p_i \tag{1-12}$$

理想气体混合时，由于分子间无相互作用，故在容器中碰撞器壁产生的压力与独立存在时的压力是相同的，即在混合气体中，组分气体是各自独立的，这就是分压定律的实质。

对于整个混合气体体系，有

$$p_总V_总=nRT \tag{1-13}$$

将式（1-11）与式（1-13）相比，得

$$\frac{p_i}{p_{总}}=\frac{n_i}{n}=x_i$$

即

$$p_i=p_{总}\cdot x_i \tag{1-14}$$

式(1-14)是分压定律的一个重要结论——组分气体的分压等于总压与该组分气体的摩尔分数之积。它指出了组分气体的分压与混合气体组成之间的关系。

混合气体所具有的压强称为总压,用 $p_{总}$ 表示;当某种组分气体单独存在且具有总压时,它所占有的体积称为该组分气体的分体积,用 V_i表示。由理想气体状态方程,有

$$p_{总}V_i=n_iRT \tag{1-15}$$

在 T,p 一定时,混合气体的总体积等于该体系中各组分气体的分体积之和,即

$$V_{总}=\sum_i V_i \tag{1-16}$$

这是理想气体的分体积定律,它是由阿马加(Amagat)首先提出的,也称阿马加分体积定律。

将式(1-15)与式(1-13)相比,得

$$\frac{V_i}{V_{总}}=\frac{n_i}{n}=x_i$$

式中$\frac{V_i}{V_{总}}$称为该组分气体的体积分数。又因为

$$p_i=p_{总}\cdot x_i$$

故有

$$p_i=p_{总}\cdot\frac{V_i}{V_{总}}$$

即组分气体的分压等于总压与该组分气体的体积分数之积。

例 1-3　将 298 K,100 kPa 的 N_2 2.00 dm^3 和 398 K,160 kPa 的 He 3.00 dm^3 都装到体积为 10.0 dm^3 的容器中,并使体系温度保持在 298 K。计算混合后 N_2 与 He 的分压和混合气体的总压。

解:对于 N_2,混合前后物质的量和温度保持不变,故根据波义耳定律,有

$$p_1V_1=p(N_2)V_{总}$$

$$p(N_2)=p_1\cdot\frac{V_1}{V_{总}}=100\ \text{kPa}\times\frac{2.00\ \text{dm}^3}{10.00\ \text{dm}^3}=20.0\ \text{kPa}$$

对于 He,混合前后气体的温度、压强和体积发生变化。由理想气体状态方程$pV=nRT$,得

$$\frac{pV}{T}=nR$$

该式说明,一定量的气体发生状态变化时,$\frac{pV}{T}$的值保持不变,故

$$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p(\mathrm{He})V_{总}}{T_2}$$

$$p(\mathrm{He})=\frac{p_1V_1}{T_1}\cdot\frac{T_2}{V_{总}}=\frac{160\ \mathrm{kPa}\times3.00\ \mathrm{dm}^3\times298\ \mathrm{K}}{398\ \mathrm{K}\times10.00\ \mathrm{dm}^3}=35.9\ \mathrm{kPa}$$

$p(N_2)$和$p(\mathrm{He})$分别为混合后体系中组分气体的分压。根据道尔顿分压定律,有

$$p_{总}=p(\mathrm{N_2})+p(\mathrm{He})=20.0\ \mathrm{kPa}+35.9\ \mathrm{kPa}=55.9\ \mathrm{kPa}$$

故混合后体系的总压为 55.9 kPa。

例 1-4 将 4.62 g Cl_2 和 4.16 g SO_2 混合于 2.00 dm^3 的反应容器中反应生成 SO_2Cl_2。在 463 K 体系达到平衡时,混合气体的总压为 202 kPa。试计算平衡条件下混合气体中3 种组分气体的分压。

解:反应前 Cl_2 和 SO_2 的物质的量分别为

$$n(\mathrm{Cl_2})=\frac{m(\mathrm{Cl_2})}{M(\mathrm{Cl_2})}=\frac{4.62\ \mathrm{g}}{71.0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}=0.065\ \mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{SO_2})=\frac{m(\mathrm{SO_2})}{M(\mathrm{SO_2})}=\frac{4.16\ \mathrm{g}}{64.0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}=0.065\ \mathrm{mol}$$

反应后混合气体总的物质的量为

$$n_{总}=\frac{pV}{RT}=\frac{202\times10^3\ \mathrm{Pa}\times2.00\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times463\ \mathrm{K}}=0.105\ \mathrm{mol}$$

设反应后生成的 SO_2Cl_2 的物质的量为 $n(SO_2Cl_2)$,则

	Cl_2	+	SO_2	══	SO_2Cl_2
平衡时	$0.065\ \mathrm{mol}-n(\mathrm{SO_2Cl_2})$		$0.065\ \mathrm{mol}-n(\mathrm{SO_2Cl_2})$		$n(\mathrm{SO_2Cl_2})$

$$\begin{aligned}n_{总}&=n(\mathrm{Cl_2})+n(\mathrm{SO_2})+n(\mathrm{SO_2Cl_2})\\&=0.13\ \mathrm{mol}-n(\mathrm{SO_2Cl_2})\\&=0.105\ \mathrm{mol}\end{aligned}$$

解得 $$n(\mathrm{SO_2Cl_2})=0.025\ \mathrm{mol}$$

混合气体中3种组分气体的摩尔分数分别为

$$x(Cl_2)=\frac{n(Cl_2)}{n_{总}}=\frac{0.065-0.025}{0.105}=0.381$$

$$x(SO_2)=\frac{n(SO_2)}{n_{总}}=\frac{0.065-0.025}{0.105}=0.381$$

$$x(SO_2Cl_2)=\frac{n(SO_2Cl_2)}{n_{总}}=\frac{0.025}{0.105}=0.238$$

3种组分气体的分压分别为

$$p(Cl_2)=p_{总}\cdot x(Cl_2)=202\ \text{kPa}\times 0.381=76.96\ \text{kPa}$$

$$p(SO_2)=p_{总}\cdot x(SO_2)=202\ \text{kPa}\times 0.381=76.96\ \text{kPa}$$

$$p(SO_2Cl_2)=p_{总}\cdot x(SO_2Cl_2)=202\ \text{kPa}\times 0.238=48.08\ \text{kPa}$$

1.1.3　气体扩散定律

1828年,英国物理学家格雷姆(Graham)提出了气体扩散定律:同温同压下,气态物质的扩散速率与其密度的平方根成反比。若以 u 表示扩散速率,ρ 表示密度,则有

$$\frac{u(A)}{u(B)}=\sqrt{\frac{\rho(B)}{\rho(A)}} \tag{1-17}$$

将 $n=\frac{m}{M}$ 代入理想气体状态方程 $pV=nRT$ 中,得

$$pV=\frac{m}{M}RT$$

整理得

$$M=\frac{m}{V}\cdot\frac{RT}{p}$$

即

$$M=\rho\cdot\frac{RT}{p} \tag{1-18}$$

从式(1-18)可以看出,同温同压下,气体的密度 ρ 与其摩尔质量 M 成正比,所以式(1-17)可以变为

$$\frac{u(A)}{u(B)}=\sqrt{\frac{M(B)}{M(A)}} \tag{1-19}$$

即同温同压下，气体的扩散速率与其摩尔质量的平方根成反比。因为气体的摩尔质量是容易得到的，所以式(1-19)是气体扩散定律几种数学表达式中使用较多的一种。

例 1-5 在相同温度和压强下，O_3 从烧瓶中扩散出一半需要 100 s，气体 A 从烧瓶中扩散出一半需要 58 s，试计算气体 A 的相对分子质量，并判断气体 A 可能的分子式。

解：根据气体扩散定律，气体的扩散速率与其摩尔质量的平方根成反比，即

$$\frac{u(A)}{u(O_3)}=\sqrt{\frac{M(O_3)}{M(A)}}$$

O_3 和气体 A 的扩散速率可以用其扩散出的物质的量与时间的比表示，故

$$\frac{\dfrac{n(A)}{t(A)}}{\dfrac{n(O_3)}{t(O_3)}}=\sqrt{\frac{M(O_3)}{M(A)}}$$

O_3 和气体 A 的扩散量相同，故

$$\frac{t(O_3)}{t(A)}=\sqrt{\frac{M(O_3)}{M(A)}}=\frac{100\ s}{58\ s}=1.724$$

解得 $M(A)=16.1\ g\cdot mol^{-1}$

故气体 A 的相对分子质量为 16.1，并由此推断气体 A 可能的分子式为 CH_4。

1.1.4 气体分子的速率分布和能量分布

1. 气体分子的速率分布

同一体系中为数众多的气体分子，在体系内不停地进行着高速的无序运动，且运动速率并不相同，由于相互间不断地发生碰撞，气体分子的运动速率不断地发生改变。因此，无法具体描述一个气体分子的运动速率。但当体系温度一定时，气体分子的运动速率分布遵循统计性规律，即可以知道在某一速率区间内气体的分子数。

1859 年，英国物理学家麦克斯韦(Maxwell)用概率论的方法推导出了计算气体分子运动速率分布的公式，讨论了分子运动速率的分布。后来，奥地利人玻耳兹曼(Boltzmann)用统计力学的方法也得到了相同的结果，从而进一步验证了麦克斯韦的速率分布公式。

根据麦克斯韦的速率分布公式，某温度时气体分子的速率分布情况如图 1-1所示。纵坐标为$\dfrac{1}{N}\dfrac{\Delta N}{\Delta u}$，其中 N 为分子总数，$\dfrac{\Delta N}{\Delta u}$表示单位速率间隔内分子

的数目，故$\frac{1}{N}\frac{\Delta N}{\Delta u}$表示单位速率间隔内分子的数目占分子总数的分数；横坐标 u 代表分子的运动速率。

从图 1-1 中可以看出，速率大的分子数目少，速率小的分子数目也少，而速率居中的分子数目较多。其中，曲线最高点所对应的速率用 u_p 表示，这表明气体分子中具有 u_p 这种速率的分子数目最多，在分子总数中占有的比例最大，u_p 称为最概然速率，意思是概率最大。而曲线下 $u_1 \sim u_2$ 阴影部分的面积表示速率处于 $u_1 \sim u_2$ 的气体分子的数目占分子总数的分数。由此可知，整个曲线下覆盖的总面积为 1。

这种分布曲线的优点在于，只要温度相同，无论气体分子的总数怎样变化，曲线形状保持一致。

温度升高时，气体分子的运动速率普遍增大，具有较高速率的分子的分数必然提高，分布曲线右移。最概然速率 u_p 也随温度的升高而变大，但具有这种速率的分子的分数却变小了，即曲线的最高点降低了。由于曲线下覆盖的面积为定值，故曲线高度降低的同时，覆盖面加宽，整个曲线变得较为平坦。图 1-2 给出了两种不同温度下的气体分子运动速率分布曲线。

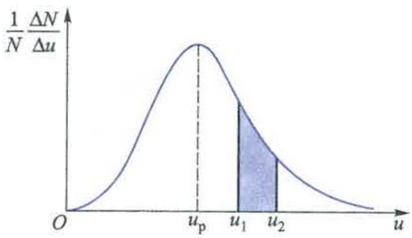


图 1-1　气体分子的速率分布

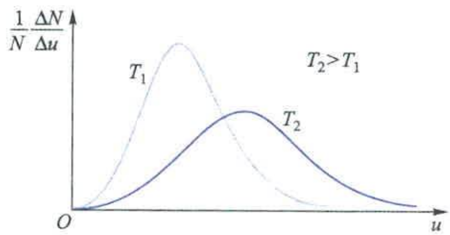


图 1-2　两种不同温度下的气体分子运动速率分布曲线

2. 气体分子的能量分布

气体分子的能量受其速率的影响，因此具有与速率分布相类似的分布，见图 1-3。与速率分布不同的是，能量分布曲线上升阶段较陡，下降的后一阶段趋于平缓。此分布图是在三维空间的讨论结果。

在无机化学中，常用下面的近似公式来计算和讨论能量的分布。

$$f_{E_0} = \frac{N_i}{N} = e^{-\frac{E_0}{RT}} \qquad (1-20)$$

式中 E_0 是某个特定的能量数值，$\frac{N_i}{N}$ 表示能量大于 E_0 的分子占所有分子的分

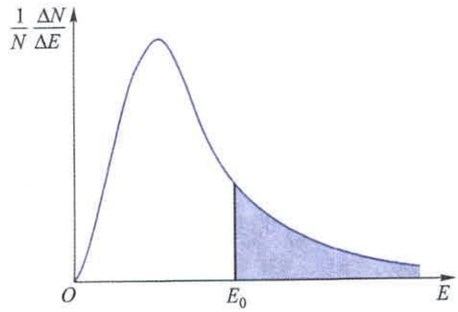


图 1-3 气体分子的能量分布

数。从式中可以看出，E_0 越大，f_{E_0}越小。此能量分布公式在讨论化学反应速率时十分重要，见第 3 章 3.5.1 小节式(3-26)。

1.2 液体和溶液

液体的性质介于气态物质和固态物质之间，在有些方面与气体相似，如液体没有固定的外形和具有流动性；而在更多方面类似于固体，如液体具有确定的体积，且不易压缩，以及没有显著的热膨胀性等。液体的这些性质与其微观结构有关，即液体中分子或原子的距离小，相互作用力较强，分子或原子的位置具有无序性和非定域性等。常温常压下的液态单质极少，常见的多为化合物。在无机化学中接触较多的是溶液。溶液是指一种或一种以上的物质以分子或离子的形式溶解在另一种物质中形成的均一、稳定的混合物。其中含量多且能溶解其他物质的组分称为溶剂，含量少的组分称为溶质，如一些常见的无机化合物的水溶液就是这样。

1.2.1 溶液浓度的表示方法

对于溶液，除了使用温度、压强、体积等物理量来描述其状态外，还应给出其浓度。溶液的浓度表示溶液的组分尤其是溶质的含量，所以也经常称为某溶质的浓度。常用的浓度表示方法有以下几种。

1. 质量摩尔浓度

溶液中所含溶质 B 的物质的量 $n(\mathrm{B})$ 除以溶剂的质量 $m(\mathrm{A})$，称为溶质 B 的质量摩尔浓度，用符号 $b(\mathrm{B})$ 或 $m(\mathrm{B})$ 表示，即

$$b(\mathrm{B})=\frac{n(\mathrm{B})}{m(\mathrm{A})} \quad 或 \quad m(\mathrm{B})=\frac{n(\mathrm{B})}{m(\mathrm{A})}$$

质量摩尔浓度的常用单位是 $mol \cdot kg^{-1}$。质量摩尔浓度的优点在于其数值不随温度发生变化。

2. 物质的量浓度

溶液中所含溶质 B 的物质的量 $n(B)$ 除以溶液的体积 V，称为溶质 B 的物质的量浓度，用符号 $c(B)$ 表示，即

$$c(B)=\frac{n(B)}{V}$$

$c(B)$ 也称为体积摩尔浓度，可简称浓度，其常用单位是 $mol \cdot dm^{-3}$ 或 $mol \cdot L^{-1}$。物质的量浓度使用较为方便，目前无机化学反应中常使用此浓度进行计算，该浓度的不足之处是其数值受温度的影响而变化。

3. 质量分数

溶液中所含溶质 B 的质量 $m(B)$ 与溶液的总质量 m 之比称为溶质 B 的质量分数，用符号 $w(B)$ 表示，即

$$w(B)=\frac{m(B)}{m}$$

例如，将 26 g KBr 溶解在 74 g 水中，则所得的 KBr 溶液的质量分数为 0.26 或 26%。

例 1-6 将 0.845 g NaCl 溶于 435 g 水中配制成溶液，计算此溶液的质量摩尔浓度。

解：NaCl 的摩尔质量为 $58.44\ g \cdot mol^{-1}$，所以此溶液中 NaCl 的物质的量为

$$n(NaCl)=\frac{m(NaCl)}{M(NaCl)}=\frac{0.845\ g}{58.44\ g \cdot mol^{-1}}=0.0145\ mol$$

此溶液的质量摩尔浓度用 b 表示，则

$$b(NaCl)=\frac{n(NaCl)}{m(剂)}=\frac{0.0145\ mol}{0.435\ kg}=0.0333\ mol \cdot kg^{-1}$$

故配制成的 NaCl 溶液的质量摩尔浓度为 $0.0333\ mol \cdot kg^{-1}$。

例 1-7 若 $1.50\ mol \cdot dm^{-3}$ 硝酸溶液的密度为 $1.049\ g \cdot cm^{-3}$，求此硝酸溶液的质量摩尔浓度和质量分数。

解：对于 $1\ dm^3$ 此硝酸溶液，溶液的质量为

$$m(液)=\rho \cdot V=1.049\ g \cdot cm^{-3} \times 1000\ cm^3=1049\ g$$

溶液中溶剂水的质量为

$$m(水)=m(液)-m(HNO_3)=1\ 049\ g-1.50\ mol \times 63.0\ g \cdot mol^{-1}=954.5\ g$$

硝酸溶液的质量摩尔浓度为

$$b(HNO_3)=\frac{n(HNO_3)}{m(水)}=\frac{1.50\ mol}{0.9545\ kg}=1.57\ mol \cdot kg^{-1}$$

硝酸的质量分数为

$$w(HNO_3)=\frac{m(HNO_3)}{m(\text{液})}=\frac{1.50\times63.0\ g}{1049\ g}=0.090$$

故此硝酸溶液的质量摩尔浓度为 1.57 $mol\cdot kg^{-1}$,质量分数为 0.090 或 9.0%。

4. 摩尔分数

溶液中所含溶质的物质的量 n(质)除以溶液的总的物质的量 n(液),称为溶质的摩尔分数,用符号 x(质)表示,其量纲为 1。

$$x(\text{质})=\frac{n(\text{质})}{n(\text{液})}\quad \text{或}\quad x(\text{质})=\frac{n(\text{质})}{n(\text{质})+n(\text{剂})}$$

对于溶剂,其摩尔分数可以定义为

$$x(\text{剂})=\frac{n(\text{剂})}{n(\text{液})}\quad \text{或}\quad x(\text{剂})=\frac{n(\text{剂})}{n(\text{质})+n(\text{剂})}$$

显然,溶液中溶质和溶剂的摩尔分数之和等于 1,即

$$x(\text{质})+x(\text{剂})=1$$

在已知相关数据的基础上,可以进行溶液的物质的量浓度与质量摩尔浓度、质量分数及摩尔分数之间的换算。

稀溶液的质量摩尔浓度与其摩尔分数之间有如下近似关系:$x(\text{剂})\gg x(\text{质})$,近似有 $x(\text{剂})+x(\text{质})\approx x(\text{剂})$,所以

$$x(\text{质})=\frac{n(\text{质})}{n(\text{质})+n(\text{剂})}$$

近似为

$$x(\text{质})\approx\frac{n(\text{质})}{n(\text{剂})}$$

对于水溶液,当溶液中的溶剂水为 1000 g 时,则有 $n(\text{剂})=\frac{1000\ g}{18\ g\cdot mol^{-1}}=$ 55.56 mol,此时溶液中溶质的物质的量 n(质)与其质量摩尔浓度 b 在数值上相当,于是有

$$x(\text{质})\approx\frac{n(\text{质})}{n(\text{剂})}=\frac{b}{55.56}$$

令 $k'=\frac{1}{55.56}$,则

$$x(\text{质}) \approx k'b \tag{1-21}$$

式(1-21)为稀溶液中溶质的摩尔分数与其质量摩尔浓度之间的关系式。

显然，对于其他溶剂，由于溶剂的摩尔质量不同，式(1-21)中 k' 值也将不同。但溶质的摩尔分数与其质量摩尔浓度之间的正比关系仍然成立。

1.2.2 溶液的饱和蒸气压

1. 纯溶剂的饱和蒸气压

在一定温度下，将纯液体置于密闭真空容器中，液体表面分子将蒸发，液面上方的空间被液体分子占据。随着上方空间里液体分子个数的增加，蒸气的密度增加，蒸气的压强也逐渐增大。当蒸气分子与液面撞击时，蒸气分子则被捕获而进入液体中，这个过程叫凝聚。当凝聚速率和蒸发速率相等时，上方空间的蒸气密度不再改变，蒸气压强也不再改变，蒸气达到饱和，体系处于一种动态的气-液平衡。此时，饱和蒸气所具有的压强叫做该温度下液体的饱和蒸气压，简称蒸气压，用 p^* 表示。

饱和蒸气压属于液体的性质，任何纯液体在一定的温度下都有确定的饱和蒸气压，其值大小与温度有关，对同一液体来说，其饱和蒸气压随温度的升高而增大。

2. 溶液的饱和蒸气压

当溶剂中溶解一定量的难挥发性非电解质形成溶液后，溶液的表面将有部分被溶质分子占据。因此，在单位时间内溶液表面蒸发的溶剂分子数目要小于纯溶剂蒸发的分子数目。当单位时间内凝聚的分子数目与蒸发的分子数目相等，即实现平衡时，蒸气的密度及压强将分别小于纯溶剂的蒸气密度及压强。所以溶液的饱和蒸气压 p 小于纯溶剂的蒸气压 p^*。显然，溶液的浓度越大，溶质的粒子数目越多，溶液的饱和蒸气压比纯溶剂的饱和蒸气压下降得就越多。

1887 年，法国物理学家拉乌尔(Raoult)在总结了大量实验结果后指出：在一定温度下，稀溶液中溶剂的饱和蒸气压 p 等于纯溶剂的饱和蒸气压 p^* 与溶剂摩尔分数 x(剂)的乘积。这一规律称为拉乌尔定律，其数学表达式为

$$p = p^* x(\text{剂}) \tag{1-22}$$

用 Δp 表示稀溶液饱和蒸气压的下降值，即纯溶剂的蒸气压 p^* 与溶液蒸气压 p 之差：

$$\Delta p = p^* - p$$

$$\Delta p = p^* - p^* x(\text{剂})$$

$$\Delta p=p^*[1-x(剂)]$$

因为 x(质)+ x(剂)= 1,所以 x(质)= 1 − x(剂),将其代入上式,得

$$\Delta p=p^* x(质) \tag{1-23}$$

由式(1-23)可知,拉乌尔定律也可以描述为:难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值 Δp 与溶质的摩尔分数 x(质)成正比。

将式(1-21)x(质)≈$k'b$ 代入式(1-23),得

$$\Delta p=p^* k'b$$

在一定温度下,p^* 和 k'均为常数,令 $k=p^*k'$,有

$$\Delta p=kb \tag{1-24}$$

这是拉乌尔定律的又一种表述形式:稀溶液的饱和蒸气压下降值与稀溶液的质量摩尔浓度成正比。

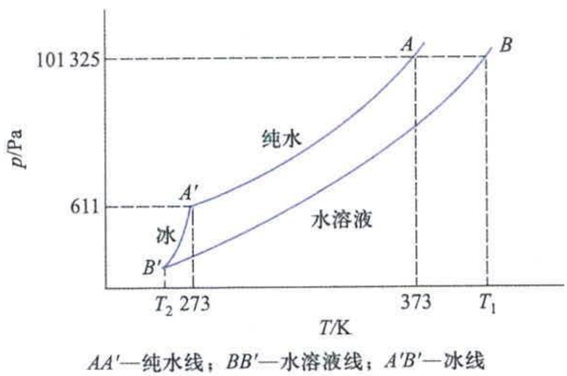
可见,溶液的饱和蒸气压比纯溶剂的低,而且其下降值只涉及溶液的浓度,没有涉及溶质是何种物质。

1.2.3 稀溶液的依数性

溶液的饱和蒸气压下降值只与溶质的浓度(溶质的质点数)有关,而与溶质的种类无关,溶液的这类性质称为依数性。稀溶液的饱和蒸气压下降是稀溶液的一种依数性质。稀溶液的依数性还有:溶液的沸点升高、凝固点降低和渗透压等。

1. 溶液的沸点升高

纯水、冰和水溶液的饱和蒸气压随温度变化的曲线,称为饱和蒸气压-温度图,见图 1-4。



AA′—纯水线; *BB′*—水溶液线; *A′B′*—冰线

图 1-4 纯水、冰和水溶液的饱和蒸气压-温度图

从图1-4中可以看出，纯水、冰和水溶液的饱和蒸气压均随温度的升高而升高；在同一温度下，水溶液的饱和蒸气压低于纯水的饱和蒸气压；冰的饱和蒸气压随温度的变化更显著，其曲线的斜率明显大于纯水和水溶液曲线的斜率。

液体汽化的方式有两种，即蒸发和沸腾。当液体的饱和蒸气压与外界大气压强相等时，液体的汽化将在其表面和内部同时发生，称为沸腾，这时的温度称为该液体的沸点。而在低于此温度下的汽化，仅在液体表面上进行，称为蒸发。

373 K时，水的饱和蒸气压等于外界大气压强 1.013×10^5 Pa，故373 K是水的沸点，见图1-4中 A 点。但是在该温度下，溶液的饱和蒸气压小于外界大气压强，故溶液未达到沸点。只有继续升温到 T_1 时，溶液的饱和蒸气压才会等于外界大气压强，即图中 B 点，溶液才会沸腾。可见，由于溶液的饱和蒸气压下降，使其沸点升高。

令 ΔT_b 为溶液沸点的升高值，即溶液的沸点 T_b 减去纯溶剂的沸点 T_b^* 所得的差：

$$\Delta T_b = T_b - T_b^*$$

实验结果表明，难挥发性非电解质稀溶液沸点升高值与其饱和蒸气压下降的数值成正比，即

$$\Delta T = k'\Delta p \tag{1-25}$$

式中 Δp 是式(1-24)中稀溶液的饱和蒸气压下降值，k' 为比例系数。将式(1-24) $\Delta p = kb$ 代入式(1-25)，得

$$\Delta T = k'kb$$

令 $k_b = k'k$，k_b 为稀溶液沸点升高常数，则

$$\Delta T_b = k_b b \tag{1-26}$$

式(1-26)说明，难挥发性非电解质稀溶液沸点升高的数值与其质量摩尔浓度成正比，此式称为稀溶液的沸点升高公式。显然，沸点升高常数 k_b 因溶剂的不同而不同，最常用的溶剂 H_2O 的沸点升高常数 $k_b = 0.513\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$。

例1-8　将3.24 g硫溶解于40 g苯中，所得溶液的沸点升高了0.81 K。已知苯的沸点升高常数为 $2.64\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，求硫在苯溶液中的分子式。

解：根据溶液的沸点升高公式 $\Delta T_b = k_b b$，得

$$b = \frac{\Delta T_b}{k_b} = \frac{0.81\ \text{K}}{2.64\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.31\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

根据已知条件可知，溶液的质量摩尔浓度为

$$b = \frac{n(\text{硫})}{m(\text{苯})} = \frac{\dfrac{3.24\ \text{g}}{M(\text{硫})}}{0.040\ \text{kg}}$$

故 $$M(\text{硫})=\frac{3.24\ \text{g}}{b\times 0.040\ \text{kg}}=\frac{3.24\ \text{g}}{0.31\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 0.040\ \text{kg}}=261.3\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

设硫在苯溶液中的分子式为 S_n，则

$$n=\frac{261.3\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\approx 8$$

所以苯溶液中硫的分子式为 S_8。

由例 1-8 可知，利用稀溶液的沸点升高的性质可以通过实验测定物质的摩尔质量。

2. 溶液的凝固点降低

液体凝固成固体（严格说是晶体）时的温度称为该液体的凝固点。在这个温度下，液体和固体的饱和蒸气压相等，实现固-液平衡。

由图 1-4 可见，273 K 时冰线和水线相交于 A' 点，此时冰与水的饱和蒸气压相等，约为 611 Pa，冰和水共存达到平衡状态。此时的温度即为水的凝固点（或称冰点）。该温度下，溶液的饱和蒸气压低于冰的饱和蒸气压，冰和水溶液之间没有达到平衡，即水没有达到凝固点，冰将融化成水。只有降温到 T_2 时，冰线和水溶液线相交于 B' 点，此时冰的饱和蒸气压与溶液的饱和蒸气压相等，溶液开始结冰，达到凝固点。可见，溶液的蒸气压下降导致溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点。

用 ΔT_f 表示溶液凝固点的降低值，它等于纯溶剂的凝固点 T_f^* 与溶液的凝固点 T_f 之差，即

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f$$

由于难挥发性非电解质稀溶液凝固点降低的数值亦与其饱和蒸气压下降的数值成正比，故可以推出稀溶液凝固点降低公式：

$$\Delta T_f = k_f b \tag{1-27}$$

式中 k_f 称为凝固点降低常数，其值因溶剂的不同而不同，H_2O 的 $k_f = 1.86\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$。

利用凝固点降低方法也可以测定物质的相对分子质量，且比沸点升高方法更准确，因为 k_f 比 k_b 值大，温差更明显。就测定方法本身来讲，利用凝固点降低方法测定物质的相对分子质量的准确度比利用沸点升高方法测定的要高。

例 1-9　为了使水溶液的凝固点降低 0.2 K，需向 1.00 kg 水中加入多少克尿素 [$CO(NH_2)_2$]？已知水的 $k_f = 1.86\ K·kg·mol^{-1}$，尿素的摩尔质量为 60.1 $g·mol^{-1}$。

解：由题设知　　　　$\Delta T_f = 0.2\ K$

由溶液的凝固点降低公式 $\Delta T_f = k_f b$，得

$$b = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \frac{0.2\ K}{1.86\ K·kg·mol^{-1}} = 0.108\ mol·kg^{-1}$$

依据题意，1.00 kg 水中应加 0.108 mol 尿素，尿素的摩尔质量为 60.1 $g·mol^{-1}$，故应加入尿素的质量为

$$m(\text{尿素}) = 60.1\ g·mol^{-1} \times 0.108\ mol = 6.49\ g$$

利用稀溶液依数性公式进行定量计算，只适用于溶质为难挥发性非电解质的稀溶液。对于较浓的溶液，计算公式成立的条件已经被破坏。因此，浓溶液仍有饱和蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低等现象，但定量关系不确切。

由于电解质在水中解离，如 KCl 在水中解离成 K^+和 Cl^-。阴、阳离子间具有吸引力而相互制约，因此，发挥作用的离子数少于电解质完全解离产生的离子数。如 1 mol KCl 在水溶液中，发挥作用的质点数不是 1 mol，由依数性实验测得的结果也不是 2 mol，而处于 1~2 mol。故由于电解质的浓度与溶液中质点数之间的定量关系不确切，所以不能用上述依数性公式进行定量计算。

水溶液的凝固点降低，那么当水溶液的温度随时间下降时，还是否会出现像纯水一样的温度平台呢？

3. 渗透压

在 U 形管中央放置一种允许溶剂水分子透过而不允许溶质分子透过的半透膜，如图 1-5 所示。在 U 形管两侧分别注入等高度的纯水和蔗糖水溶液。放置一段时间后，发现蔗糖水溶液的液面升高，而纯水的液面降低。显然，这说明纯水柱一侧的水分子透过半透膜进入蔗糖水溶液一侧。这种溶剂分子透过半透膜进入溶液的现象，称为渗透现象。产生渗透现象的原因是，在两侧静压基本相同的前提下，半透膜两侧可透过的水分子数目不等，所以在单位时间内，进入蔗糖水溶液的水分子，即通过半透膜右行的水分子比左行的水分子多。

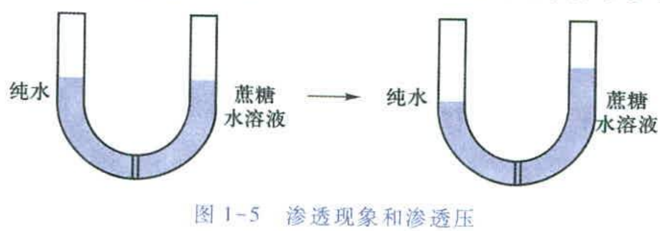


图 1-5　渗透现象和渗透压

渗透现象发生以后，水柱的高度降低，静压减小，使右行的水分子数目减少；蔗糖水溶液柱升高，静压增大，使左行的水分子数目增加；同时蔗糖水溶液浓度减小，膜右侧的水分子数目增加，也会使得左行的水分子数目增加。当过程进行到一定程度时，右行和左行的水分子数目相等，达到平衡，两侧液柱的高度不再变化。此时两侧液面高度差造成的静压可以体现溶液的渗透压的大小。如果在右侧液柱上面施加外压 p，使得渗透平衡实现时两侧液面等高，则 p 即为蔗糖水溶液的渗透压。

1886 年，荷兰物理学家范托夫（van't Hoff）在总结了大量的实验后指出，稀溶液的渗透压与溶液的浓度和温度成正比，其表达式为

$$\Pi = cRT \tag{1-28}$$

上述表达式也可以写成同理想气体状态方程式类似的形式，即

$$\Pi V = nRT$$

式中 Π 为渗透压，V 是溶液体积，n 是溶质的物质的量，故 c 是溶质的物质的量浓度，R 是摩尔气体常数，T 是热力学温度。

由式（1-28）可知，在一定条件下，难挥发性非电解质稀溶液的渗透压与溶质的浓度成正比，而与溶质的本性无关，故渗透压是稀溶液的一种依数性质。

渗透现象在自然界非常普遍，如植物对水分和营养吸收、动物体内血液和细胞液内的物质交换等。实验室中可以通过测定渗透压来求算一些大分子（如人工合成的高分子化合物及蛋白质等）的摩尔质量。

1.3 固体和晶体

固体是物质的一种存在状态，与液体和气体相比，固体有固定的体积和形状，这表明固体内原子、分子或离子之间具有很强的吸引力，位置较固定，不易进行相对运动。与气体相比，固体扩散的速率极小。

自然界中，大部分的无机物在常温常压下以固体的形式存在，而固体中绝大多数是晶体，只有极少数非晶体。

1.3.1 晶体和非晶体

根据固体的内部结构，固体可分为晶体和非晶体。构成固体的粒子在空间按一定的规律周期性地重复排布，这种固体称为晶体。粒子在空间不呈周期性的重复排布，只具有短程有序，但不具有长程有序的固体，称为非晶体，也叫无定形体或玻璃体。

还有一种准晶体，也称为“准晶”或“拟晶”，具有介于晶体和非晶体之间的固体结构。

1. 非晶体的特性

内部结构的无序性使非晶体不具备规则的几何外形，其物理性质在各个方向上是相同的，即“各向同性”。例如，玻璃的折射率、热膨胀系数等一般不随测定的方向而改变。非晶体一般没有固定的熔点。例如，玻璃随着温度升高逐渐变软，黏度减小，最后变成流动性较大的液体；它在整个熔化过程中没有固定的温度，只有一段较宽的软化温度范围。非晶体不会自发地长成多面体外形。例如，液态玻璃、液态石蜡冷却时固化成表面圆滑的无定形体。玻璃、石蜡等非晶体可以在温度突然下降时由液态凝固而成，这时构成物质的粒子来不及进行有规则的排列，或者说来不及形成晶体，因此非晶体属于不稳定的固体。非晶体有逐渐结晶化的趋势，如玻璃长时间放置或使用后会变得浑浊不透明，就是逐渐结晶化的结果。

2. 晶体的特性

自然界中绝大多数的固体属于晶体。晶体由于其内部粒子按规律周期性地排布，而具有一些宏观上的特性。

晶体在生长过程中会自发地形成有规则的多面体几何外形，在理想环境中将长成凸多面体。这也是人们最初对晶体的认识。在这些多面体中，两个晶面的交线称为晶棱，多个晶棱的交点称为顶点。

晶体内部粒子呈周期性规律排列，使得晶体的几何度量和宏观物理性质随方向的不同而表现出差异性，这种现象称为“各向异性”。例如，在不同的方向上晶体的电导率、热膨胀系数、折射率及机械强度等都不同。当然这种各向异性并不是在所有方向上都表现出不同的，在晶体以对称性联系起来的方向上其几何度量和物理性质是相同的。

晶体结构具有周期性，其各部分都按同一方式排列，这种微观上的均匀性使晶体具有固定的熔点，即当温度升高晶体开始熔化时，各部分所需的温度相同。

根据晶体中粒子之间相互作用的性质，可以将晶体分成4种基本类型：分子晶体、离子晶体、金属晶体和原子晶体。除此之外还有混合晶体。各种晶体的性质将在第7章晶体结构中详细讨论。

1.3.2　对称性

对称是自然界中普遍存在的现象。许多几何图形有对称性，物质的分子构型有对称性。对称性也是晶体的重要性质。

认为一个有限的几何图形具有对称性，是指这个图形凭借某个几何元素进行

某种操作之后能恢复原状。例如，正方形绕着通过其中心且垂直于其所在平面的直线旋转90°后，图形恢复原状，则说明正方形具有对称性。绕着通过其中心且垂直于其所在平面的直线所进行的旋转称为对称操作，而对称操作赖以进行的这条直线称为对称元素。下面简单介绍有限的几何图形的几种对称操作和对称元素。

1. 旋转和旋转轴

如图1-6(a)所示，正四棱柱绕着通过其上下底面中心的直线旋转，每旋转90°图形复原一次，即每旋转$\frac{360°}{4}$图形复原一次，或者说旋转360°图形将复原4次，则称这条直线为正四棱柱的4重旋转轴，或4重轴。若图形绕对称轴旋转，每旋转$\frac{360°}{n}$图形复原一次，或者说旋转360°图形将复原n次，则称该轴为该图形的n重旋转轴，或n重轴。旋转轴用C_n表示，n为轴次。同一个几何图形中可能包含多个旋转轴，通常情况下将轴次最高的旋转轴称为主轴，其他的旋转轴称为次轴。例如，在正四棱柱中C_4轴为主轴，C_2轴为次轴。

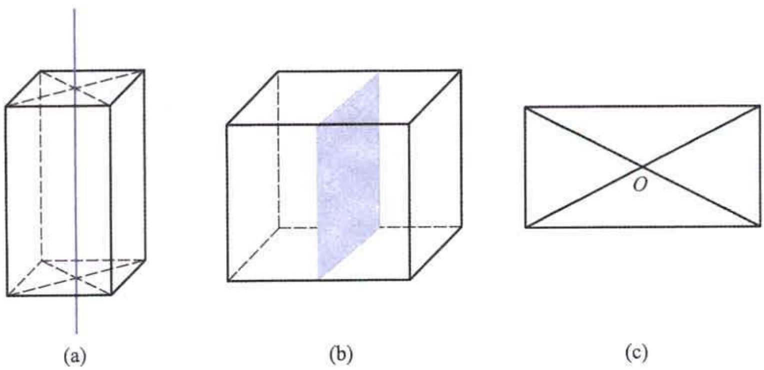


图1-6 对称操作与对称元素

2. 反映和镜面

如图1-6(b)所示，正六面体中有通过一组(4条)互相平行的棱的中点的平面。正六面体的各部分凭借这个平面进行平面镜成像操作后，图形复原。平面镜成像这种对称操作称为反映，反映操作所凭借的对称元素称为镜面，用σ表示。

3. 反演和对称中心

如图1-6(c)所示，矩形上的所有点，沿着其与矩形两对角线交点O的连线及其延长线按等距离移到O点的另一方后，图形复原。上述对称操作称为反演，反演操作所凭借的对称元素称为对称中心，用i表示。

此外还有其他组合操作，例如旋转反演，即旋转后接着凭借轴上的中心点再

进行反演的组合操作，此操作所凭借的对称元素称为反轴。

正六面体是人们熟悉的几何图形。正六面体的体对角线是其 3 重旋转轴，这种轴有 4 条；通过正六面体相对两个面的中心的直线是其 4 重旋转轴，这种轴有 3 条；通过其相对两条棱的中点的直线是其 2 重旋转轴，这种轴有 6 条。正六面体中除有 3 个通过一组 4 条互相平行的棱的中点的镜面外，还有 6 个对角面也是其镜面。而且正六面体属于具有对称中心的几何图形。再观察正四棱柱，通过正四棱柱上下底面中心的直线是其 4 重旋转轴，这种轴只有一条；通过正四棱柱相对两条侧棱的中点的直线是其 2 重旋转轴，这种轴有两条；此外，通过其相对两个侧面的中心的直线是其 2 重旋转轴，这种轴有两条。正四棱柱有 3 种不同的镜面：第一种是通过 4 条侧棱中点的平面，这种镜面只有一个；第二种是通过上、下底面正方形一组 4 条互相平行的边的中点的平面，这种镜面有两个；第三种是通过一组相对侧棱的平面，这种镜面有两个。正四棱柱具有对称中心。通过上面的描述，可以说正四棱柱的对称性低于正六面体。对于一般的平行六面体，即每个平行四边形的面均不属于矩形或菱形，其对称性则更低，既找不到旋转轴、镜面，也找不到对称中心。

物质的分子构型属于有限的几何图形，而宏观晶体是由数目巨大的微观粒子构成的，其粒子分布的几何形状应该认为是无限的。因此，晶体的对称性与有限几何图形的对称性相比较，要多出几种对称操作和对称元素，这些内容将在后续课程中介绍。这里学习的简单的对称知识，对于认识和了解晶体内部粒子的规律性排列是十分有意义和完全必要的。

1.3.3 晶系和晶胞

1. 7 个晶系

晶体的对称性是晶体所特有的性质，是晶体内部结构特征的一种表现。根据晶体的对称性，可以将晶体分为 7 类，称为 7 个晶系。例如，将具有 4 条 3 重旋转轴的晶体归为一类，称为立方晶系，这 4 条 3 重旋转轴就是立方晶系的特征对称元素。7 个晶系的名称及其特征对称元素列于表 1-1 中。

表 1-1 7 个晶系的名称及其特征对称元素

晶系	特征对称元素	晶系	特征对称元素
立方晶系	4 条 3 重旋转	正交晶系	3 条互相垂直的 2 重旋转轴或 2 个互相垂直的对称面
六方晶系	1 条 6 重旋转轴或 6 重反轴		
四方晶系	1 条 4 重旋转轴或 4 重反轴	单斜晶系	1 条 2 重旋转轴或 1 个镜面
三方晶系	1 条 3 重旋转轴或 3 重反轴	三斜晶系	无

2. 晶胞

平行六面体晶胞是实际晶体的代表。晶胞不仅代表晶体的化学组成，也代表晶体结构的对称性。数量巨大的晶胞无隙并置起来就得到晶体。

描述晶胞的结构特征则要使用平行六面体的3个棱长 a,b,c 及棱之间的夹角 α,β,γ。其中 a 和 b 的夹角为 γ，a 和 c 的夹角为 β，b 和 c 的夹角为 α。$a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ 称为晶胞参数。根据晶体的对称性，6个晶胞参数并非完全独立。例如，立方晶系晶胞参数的特征为 $a=b=c$ 且 $\alpha=\beta=\gamma=90°$，因此独立的晶胞参数只有一个 a。显而易见，立方晶系的平行六面体晶胞是正六面体。又如四方晶系，其晶胞参数的特征为 $a=b\neq c$ 且 $\alpha=\beta=\gamma=90°$，因此独立的晶胞参数有两个，即 a 和 c。晶胞参数的特征表明四方晶系的晶胞是正四棱柱。7个晶系晶胞参数的特征和关系见表1-2。

表1-2 7个晶系晶胞参数的特征和关系

<table>
<tr><th>晶系名称</th><th>晶胞参数特征</th><th>独立晶胞参数</th></tr>
<tr><td>立方晶系</td><td>$a=b=c$　$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td>a</td></tr>
<tr><td>四方晶系</td><td>$a=b\neq c$　$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td>a, c</td></tr>
<tr><td>六方晶系</td><td rowspan="2">$a=b\neq c$　$\alpha=\beta=90°$　$\gamma=120°$</td><td rowspan="2">a, c</td></tr>
<tr><td rowspan="2">三方晶系</td></tr>
<tr><td>$a=b=c$　$\alpha=\beta=\gamma$
$\alpha\neq 60°$　$\alpha\neq 90°$　$\alpha\neq 109°28'$</td><td>a; α</td></tr>
<tr><td>正交晶系</td><td>$a\neq b\neq c$　$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td>a, b, c</td></tr>
<tr><td>单斜晶系</td><td>$a\neq b\neq c$　$\alpha=\gamma=90°$　$\beta\neq 90°$</td><td>a, b, c; β</td></tr>
<tr><td>三斜晶系</td><td>$a\neq b\neq c$　$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$</td><td>$a$, b, c; α, β, γ</td></tr>
</table>

三斜晶系，其晶胞参数的特征为 $a\neq b\neq c$ 且 $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$，因此独立的晶胞参数有6个，即 a,b,c 和 α,β,γ。晶胞参数的特征表明三斜晶系的晶胞属于对称性较低的一般的平行六面体。可见，对称性越低的晶系，描述其晶胞所需的独立晶胞参数越多。

对晶体结构的判断过程是非常复杂的，它不仅涉及相关学科的知识内容，还

要用到高端的测试仪器和测试方法，目前 X 射线单晶衍射是测定晶体结构最有效的手段。更多晶体结构的知识将在后续的结构化学课程中进一步学习。

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 科学家简介——范德华 ▶ 科学家简介——麦克斯韦 ▶ 气体分子的速率分布图及其纵坐标的意义 ▶ 水和水溶液的步冷曲线 ▶ 点阵与点阵型式 ▶ 液晶 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容

总结与思考题

1-1　什么是理想气体？理想气体状态方程的应用条件是什么？实际气体的范德华方程是如何推导出来的？

1-2　分压定律的基本内容是什么？解释该定律成立的原因。

1-3　结合图 1-1 和图 1-2，正确理解气体分子的速率分布和能量分布的规律。

1-4　溶液浓度的常用表示方法有几种？比较各种浓度的表示方法在实际使用中的优点和缺点。推导稀的水溶液质量摩尔浓度与溶质摩尔分数的关系式。

1-5　正确理解稀溶液的依数性。为什么依数性的计算公式不适用于浓溶液和电解质溶液？

1-6　如图 1-5 所示，平衡时 U 形管两侧液面高度差所造成的静压强能否精确代表蔗糖溶液的渗透压？

1-7　所有晶体共有多少种晶系？每种晶系的特征对称元素各是什么？

1-8　如何理解对称性越低的晶系，描述其晶胞所需的独立晶胞参数越多？

习题

1-1　一定体积的氢气和氦气的混合气体，在 27 ℃时压强为 202 kPa，现使该气体的体积膨胀至原体积的 4 倍，压强变为 101 kPa，试求膨胀后混合气体的温度。

1-2　已知 1 dm^3 某气体在标准状况下质量为 2.86 g，试计算该气体的平均相对分子质量，并计算其在 17 ℃和 207 kPa 时的密度。

1-3　某 CH_4 储气柜，容积为 1 000 m^3，耐压 103 kPa。若夏季最高温度为 41 ℃，冬季最低温度为−25 ℃，问在这两种温度下所能储存 CH_4 的最高限量相差多少千克？

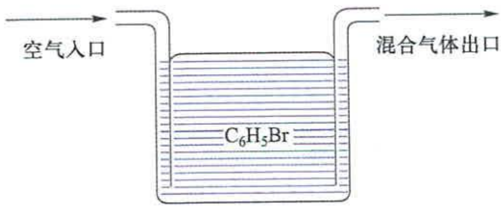
1-4　将 0.10 mol C_2H_2 气体放在充有 1.00 mol O_2 的 10.0 dm^3 密闭容器中，令其完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O，反应完毕时温度是 150 ℃，试计算此时容器内的压强。

1-5　在一定温度下，将 0.66 kPa 的氮气 3.0 dm^3 和 1.00 kPa 的氢气 1.0 dm^3 混合在 2.0 dm^3密闭容器中。假定混合前后温度不变，试求混合气体的总压。

1-6　20 ℃和 101 kPa 时，10 dm^3 干燥空气缓慢地通过如下图所示的溴苯（C_6H_5Br）计泡器，溴苯质量减少 0.475 g，试求：

（1）通过计泡器后被溴苯饱和的空气的体积；

（2）20 ℃时溴苯的饱和蒸气压。



1-7　0.102 g 某金属与酸完全作用后，生成等物质的量的氢气。在 18 ℃和 100.0 kPa 下，用排水集气法在水面上收集到 38.5 mL 氢气。若 18 ℃时水的饱和蒸气压为 2.1 kPa，试求此金属的相对原子质量。

1-8　将氨气和氯化氢同时从一根 120 cm 长的玻璃管的两端分别向管内自由扩散，试计算两气体在管中距氨气一端多远处相遇而生成 NH_4Cl 白烟。

1-9　10.00 cm^3 NaCl 饱和溶液质量为 12.003 g，将其蒸干，得 3.173 g NaCl。已知 NaCl 的摩尔质量为 58.44 $g\cdot mol^{-1}$，试计算该饱和溶液的质量摩尔浓度和 NaCl 的摩尔分数。

1-10　已知 10.0 g 葡萄糖溶于 400 g 乙醇，乙醇沸点升高了 0.171 ℃，而 2.00 g 某有机物溶于 100 g 乙醇时，其沸点升高了 0.149 ℃，试求该有机物的摩尔质量。

1-11　将 26.3 g $CdSO_4$ 固体溶解在 1000 g 水中，其凝固点比纯水的凝固点降低了 0.285 K。已知水的 $k_f = 1.86\ K\cdot kg\cdot mol^{-1}$，试计算 $CdSO_4$ 在溶液中的解离度。

1-12　300 K 时，4.0 g 聚氯乙烯溶于水中形成 1.0 dm^3 溶液，其渗透压为 65 Pa，试计算聚氯乙烯的平均相对分子质量。

1-13　测得人体血液的凝固点降低值为 0.56 K。已知水的 $k_f = 1.86\ K\cdot kg\cdot mol^{-1}$，试求人的体温为 37 ℃时血液的渗透压。

1-14　0.542 g $HgCl_2$ 溶于 50 g 水中，溶液的凝固点为−0.0744 ℃。已知水的 $k_f =$ 1.86 $K\cdot kg\cdot mol^{-1}$，通过计算说明 $HgCl_2$ 在水中的存在形式。

1-15　试写出下列几何图形的所有对称元素及其个数。

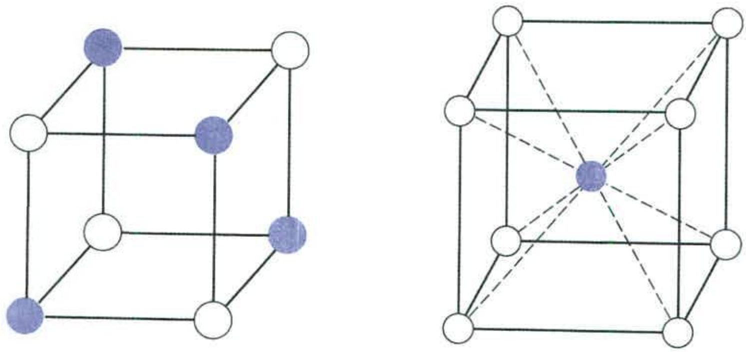
（1）正三角形；　（2）正五边形；　（3）平行四边形；　（4）矩形；

（5）菱形；　（6）正方形；　（7）正四棱柱；　（8）正八面体。

1-16　假设下图中各顶点处均为八分之一的相关离子。

（1）试说明能否认为图(a)所示的正六面体是 NaCl 的晶胞；

（2）试说明能否认为图(b)所示的正六面体是 CsCl 的晶胞。

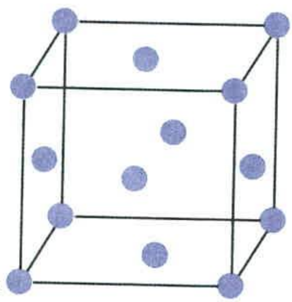


(a)　　　　(b)

1-17　某盐晶体的阴离子在正六面体中如下图所示方式分布在 8 个顶点及 6 个面的中心位置。

（1）试画出阴离子构成的正八面体的轮廓线；

（2）试画出阴离子构成的最小正四面体的轮廓线，且两者分别包含 a，b 阴离子。



第 1 章习题参考答案①

① 扫描二维码可查看部分习题的参考答案。本书中习题的详细解答过程请参考《无机化学习题解答》（第五版），王莉等编，高等教育出版社，2024 年 6 月出版。

2

化学热力学基础

目 录

2.1 热力学第一定律 …… 49

2.1.1 热力学的基本概念和常用术语 …… 49

2.1.2 热力学第一定律 …… 54

1. 热力学第一定律的内容 …… 54
2. 功和热 …… 54

2.2 热化学 …… 56

2.2.1 化学反应的热效应 …… 56

1. 恒容反应热 …… 57
2. 恒压反应热 …… 58
3. 反应进度概念 …… 59
4. Q_p 和 Q_V 的关系 …… 60

2.2.2 赫斯定律 …… 62

1. 热化学方程式 …… 62
2. 赫斯定律 …… 63

2.2.3 生成热 …… 64

1. 生成热的定义 …… 64
2. 标准生成热的应用 …… 66

2.2.4 燃烧热 …… 67

2.2.5 从键能估算反应热 …… 68

2.3 化学反应的方向 …… 69

2.3.1 过程进行的方式 …… 69

1. 各种途径的体积功 …… 69
2. 可逆途径 …… 70

2.3.2 化学反应进行的方向 …… 72

2.3.3 反应焓变对反应方向的影响 …… 73

2.3.4 状态函数 熵 …… 74
1. 混乱度和微观状态数 …… 74
2. 状态函数 熵 …… 75
3. 热力学第三定律和标准熵 …… 76
4. 对过程熵变情况的估计 …… 77
2.3.5 状态函数 吉布斯自由能 …… 78
1. 吉布斯自由能判据 …… 78
2. 标准摩尔生成吉布斯自由能 …… 80
拓展学习资源 …… 83
总结与思考题 …… 83
习题 …… 84

第 2 章

化学热力学基础

热力学是在研究提高热机效率的实践中发展起来的，19 世纪建立起来的热力学第一、第二两个定律奠定了热力学的基础，使热力学成为研究热能和机械能及其他形式能量之间的转化规律的一门科学。20 世纪初建立的热力学第三定律使得热力学臻于完善。

用热力学的理论和方法研究化学，则产生了化学热力学。化学热力学可以解决化学反应中能量变化问题，同时可以解决化学反应进行的方向和进行的限度等问题。这些问题正是学习和研究化学的人极其关注的问题。

化学热力学在讨论物质的变化时，着眼于宏观性质的变化，不需涉及物质的微观结构，即可得到许多有用的结论。运用化学热力学方法研究化学问题时，只需知道研究对象的起始状态和最终状态，而不需要知道变化过程的机理，即可对许多过程的一般规律加以探讨。这是化学热力学最成功之处。应用化学热力学讨论变化过程，没有时间概念，因此不能解决化学变化的速率及其他与时间有关的问题。这又使得化学热力学中的应用有一定的局限性。

化学热力学涉及的内容既广且深，在无机化学课程中只能介绍化学热力学中最基本的概念、理论、方法和应用，因此，本章题目为化学热力学基础。

根据物质结构的知识，用统计的方法研究物质的微观性质与宏观热力学性质之间的联系，于是形成了统计热力学学科分支，它弥补了热力学的不足。

2.1 热力学第一定律

2.1.1 热力学的基本概念和常用术语

体系和环境 热力学中称研究的对象为体系（又称系统），称体系以外的其他部分为环境。

例如，要研究杯中的水，则水是体系；水面以上的空气、盛水的杯子，乃至放杯子的桌子等都是环境。又如，某容器中充满空气，要研究其中的氧气，则氧气

是体系;空气中的其他气体如氮气、二氧化碳及水蒸气等均为环境,容器也是环境,容器以外的一切都可以认为是环境。但通常所说的环境是指那些与体系有物质、能量交换的部分。

从上面的例子中可以看到,体系和环境之间有时有实际的界面,如水和水面以上的空气之间、水和盛水的杯子之间就是这样;有时两者之间又没有实际的界面,如空气中作为研究体系的氧气和作为环境的氮气等气体之间就属于这种情况。为了研究问题方便,可以设计一个假想的界面,如从分体积的概念出发,认为氧气的分体积 $V(O_2)$ 以内是体系,以外则是环境,于是相当于有了体系与环境之间的界面。

体系和环境加起来,在热力学上称为宇宙。

按照体系与环境之间的物质和能量的交换关系,通常将体系分为3类:

① 敞开体系　体系与环境之间既有能量交换,又有物质交换。

② 封闭体系　体系与环境之间有能量交换,但没有物质交换。

③ 孤立体系　体系与环境之间既无物质交换,又无能量交换。

例如,在一敞口杯中盛满热水,以热水为体系则是一敞开体系。降温过程中体系向环境放出热能,又不断地有水分子变为水蒸气逸出。若在杯上加一个盖子,不让水蒸发出去,避免了体系与环境间的物质交换,则得到一个封闭体系。若将上述封闭体系中的杯子换成一个理想的保温瓶,杜绝了能量交换,则得到一个孤立体系。

在热力学中,主要研究封闭体系。

状态和状态函数　由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的体系的存在形式称为体系的状态。借以确定体系状态的物理量称为体系的状态函数。

若研究的体系是某理想气体,其物质的量 $n=1$ mol,压强 $p=1.013\times10^5$ Pa,体积 $V=22.4$ dm^3,温度 $T=273$ K,则认为它处于标准状况。这里的 n,p,V 和 T 就是体系的状态函数,理想气体的标准状况就是由这些状态函数确定下来的体系的一种状态。

体系的状态是由一系列状态函数确定下来的,因此状态一定则体系的各状态函数有一定的值。体系的一个状态函数或几个状态函数发生了改变,则体系的状态发生变化。

体系发生变化前的状态称为始态,变化后的状态称为终态。显然,体系变化的始态和终态一经确定,各状态函数的改变量也就确定了。状态函数的改变量常用希腊字母 Δ 表示如始态的温度为 T_1,终态的温度为 T_2,则状态函数 T 的改变量 $\Delta T=T_2-T_1$。同样可以理解状态函数的改变量 ΔV 和 Δn 的含义。

有些状态函数(如 V 和 n 等)所表示的体系的性质具有加和性,如某体系的

体积 $V=5\ dm^3$,它等于体系各部分的体积之和。体系的这类具有加和性的性质,称为体系的量度性质或广度性质。

也有些状态函数,如 p 和 T 等所表示的体系的性质不具有加和性,如某体系的温度 $T=298\ K$,它不等于体系各部分的温度之和。体系的这类不具有加和性的性质,称为体系的强度性质。

过程和途径 体系的状态发生变化,从始态变到终态,则称体系经历了一个热力学过程,简称过程。有一些过程是在特定的条件下进行的,如恒压过程就是指变化过程中体系始态和终态的压强相等且等于环境的压强。可用同样的方式理解恒温过程。若过程中体系始态和终态的体积不变,则称该过程为恒容过程。若过程中体系和环境之间没有热量交换,则称该过程为绝热过程。

体系经历一个过程,由始态变到终态。这种变化过程可以采取多种不同的具体方式来实现,实现过程的每一种具体方式称为一种途径。

例如,某理想气体由始态 $p=1\times10^5\ Pa, V=2\ dm^3$ 经一恒温过程变到终态 $p=2\times10^5\ Pa, V=1\ dm^3$。如图 2-1 所示,该过程可以由途径 A:先经过 A_1 恒温膨胀,再经过 A_2 恒温压缩至终态;也可以由途径 B:先经过 B_1 恒温压缩,再经过 B_2 恒温膨胀至终态来完成。当然还可以由其他更多种具体方式来实现。

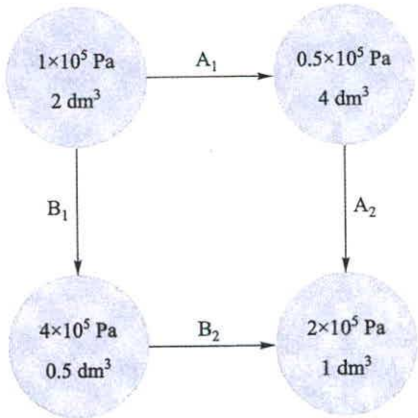


图 2-1 同一过程的两种不同途径

状态函数的改变量取决于过程的始态和终态,与采取哪种途径来完成这个过程无关。如上述过程中状态函数 V 的改变量 $\Delta V=V_{终}-V_{始}$,状态函数 p 的改变量 $\Delta p=p_{终}-p_{始}$,它们与途径 A 和途径 B 均无关。

过程的关键是始态和终态,而途径则体现具体实施方式。

体积功 在许多过程中,体系的体积发生变化。体系在反抗外界压强发生体积变化时,有功产生,这种功称为体积功。由于液体和固体在变化过程中体积

变化较小,因此体积功的讨论经常是对气体而言的。

用活塞将气体密封在截面积为 S 的圆柱形筒内,如图 2-2 所示,且忽略活塞自身的质量及其与筒壁间的摩擦力。在外力 F 的作用下活塞从Ⅰ位移到Ⅱ位,位移为 ΔL。按功的定义,环境对体系所做的功 W 等于力 F 与其方向上位移 ΔL 的乘积,即

$$W = F\Delta L \tag{2-1}$$

式中的外力 F 可用外部压强 $p_{外}$ 与受力面积 S 表示,即

$$F = p_{外} S$$

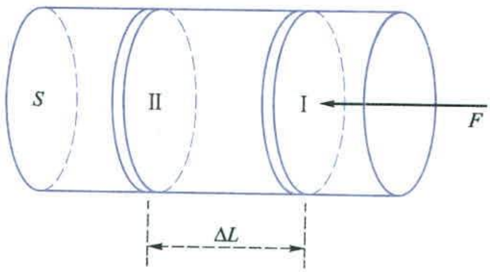


图 2-2 体积功示意图

体系的 $V_{始}$ 大于 $V_{终}$,故过程的 $\Delta V = V_{终} - V_{始}$ 为负值,即 $\Delta V = -\Delta L \cdot S$。故有

$$\Delta L = \frac{-\Delta V}{S}$$

于是,式(2-1)可以写成

$$W = p_{外} S \frac{-\Delta V}{S}$$

即

$$W = -p_{外} \Delta V \tag{2-2}$$

式(2-2)即为体积功的表达式。从式中可以看出,若外压 $p_{外} = 0$ 或体积改变量 $\Delta V = 0$,体积功 $W = 0$。

本章中研究的过程都是只做体积功的,即过程中所做的功全是体积功。

例如,一定量的理想气体,从压强 $p_1 = 16\times10^5$ Pa,体积 $V_1 = 1\times10^{-3}$ m^3,在恒外压 $p_{外} = 1\times10^5$ Pa 下,恒温膨胀至压强 $p_2 = 1\times10^5$ Pa,体积 $V_2 = 16\times10^{-3}$ m^3,此过程中环境对体系所做的体积功为 W,则

$$\begin{aligned} W &= -p_{外} \Delta V \\ &= -1\times10^5\ \text{Pa}\times(16-1)\times10^{-3}\ \text{m}^3 \\ &= -15\times10^2\ \text{J} \end{aligned}$$

此过程中理想气体体系膨胀对环境所做的体积功为

$$W = p_{外}\Delta V$$
$$= 1\times10^5\ \text{Pa}\times(16-1)\times10^{-3}\ \text{m}^3$$
$$= 15\times10^2\ \text{J}$$

体积功还可以用 $p-V$ 图法求算。外压 $p_{外}$ 对体系的体积 V 作图，得到的曲线称为 $p-V$ 线，上述理想气体恒温膨胀过程的 $p-V$ 线如图 2-3 所示。

图 2-3 中 A 点表示始态，即 $V_1=1\times10^{-3}\ \text{m}^3$，$p_1=16\times10^5\ \text{Pa}$ 的平衡状态，B 点表示外压减至 $p_{外}=1\times10^5\ \text{Pa}$，体积 V 尚未改变的不平衡状态，C 点表示终态，$V_2=16\times10^{-3}\ \text{m}^3$，$p_2=1\times10^5\ \text{Pa}$，与外压平衡。折线 ABC 即为过程的 $p-V$ 线。

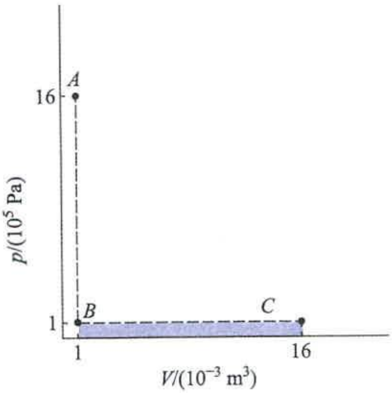


图 2-3 用 $p-V$ 图表示体积功

图 2-3 中两坐标轴上物理量的单位之积为 $10^5\ \text{Pa}\times10^{-3}\ \text{m}^3=1.0\times10^2\ \text{J}$，故图中的单位面积代表 $1.0\times10^2\ \text{J}$ 体积功。而 $p-V$ 线下覆盖的面积即图中阴影部分的面积为 $1\times(16-1)=15$ 个面积单位，它代表 $15\times10^2\ \text{J}$ 体积功。这个值与计算出的过程中体系对环境所做的体积功的结果相一致。所以 $p-V$ 线下覆盖的面积，可用以表示过程中体系对环境所做的体积功 W 的数值。

热力学能 体系内部一切能量的总和叫做体系的热力学能（也称内能），通常用 U 表示。它包括体系内部各种物质的分子或原子的势能、振动能、转动能、平动能、电子的动能及核内部的能量等。虽然热力学能的数值现在尚无法求得，但热力学能却是体系的状态函数。体系的状态一定，则热力学能有一个确定的值。体系发生变化时，只要过程的始态和终态确定，则热力学能的改变量 ΔU 一定，$\Delta U=U_{终}-U_{始}$。

热力学能是体系的广度性质，具有加和性。

理想气体是最简单的体系，理想气体的状态变化是最简单的热力学过程。热力学研究结果表明，理想气体在状态变化过程中，其热力学能只是温度的函数，即只要温度不变，理想气体的热力学能不变。

这个结论也可以表述为，对于理想气体的某一过程，若 $\Delta T=0$，则其 $\Delta U=0$。

2.1.2 热力学第一定律

1. 热力学第一定律的内容

体系与环境之间的能量交换有两种方式，一种是热传递，另一种是做功，在本章研究的体系和过程中就是指体积功。在能量交换过程中，体系的热力学能将发生变化。

热力学第一定律指出，当某体系由状态Ⅰ变化到状态Ⅱ，在这一过程中体系从环境吸收热量 Q，且环境对体系做功 W，若用 ΔU 表示体系热力学能的改变量，则有关系式

$$\Delta U = Q + W \tag{2-3}$$

这就是热力学第一定律的数学表达式，可以表述为过程中体系热力学能的改变量等于体系从环境吸收的热量与环境对体系所做的功之和。

不难看出，热力学第一定律的实质就是能量守恒。

例 2-1 某过程中，体系从环境吸收热量 1000 J，环境对体系做功 −300 J，求过程中体系热力学能的改变量和环境热力学能的改变量。

解： 由热力学第一定律的数学表达式(2-3)可知

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q + W \\ &= 1000\ \text{J} + (-300\ \text{J}) = 700\ \text{J}\end{aligned}$$

若将环境当作体系来考虑，则有 $Q' = -1000$ J。

$W' = 300$ J，若环境热力学能改变量为 $\Delta U'$，则

$$\begin{aligned}\Delta U' &= Q' + W' \\ &= -1000\ \text{J} + 300\ \text{J} = -700\ \text{J}\end{aligned}$$

体系与环境的总和是热力学中的宇宙。体系的热力学能 U 增加了 700 J，环境的热力学能 U 减少了 700 J。作为量度性质的热力学能，对宇宙来说，其改变量当然是零。

这一结果说明了热力学第一定律的能量守恒的实质。

2. 功和热

热力学第一定律讨论了热力学能 U 的改变量 ΔU、热量 Q 和功 W 三者的关系。对于体系与环境之间能量交换的两种方式——传热和做功的问题有必要进行略为深入的探讨。

(1) 功和热的符号的规定

热力学规定，体系在变化过程中吸收的热量为 Q，就是说体系若吸收了 30 J 的热量，则表示为 $Q = 30$ J；同理，若 $Q = -40$ J，则表示体系在变化过程中放热 40 J。

热力学中的功是指环境对体系所做的功，故 $W=20$ J 表示环境对体系做功 20 J，如理想气体的压缩过程就属于这种情况；若体系对环境做功 10 J，则表示为 $W=-10$ J，如理想气体的膨胀过程就属于这种情况。

(2) 功和热与途径的关系

当体系经历一个热力学过程，由状态 Ⅰ 变化到状态 Ⅱ 时，体系的所有状态函数的改变量都将有确定的值。也就是说，过程确定了，不论具体途径如何，状态函数的改变量就确定了。

那么，当途径不同时，过程中的功是不是相同呢？过程中的热是不是相同呢？下面以理想气体的恒温膨胀过程为例对此加以探讨，而且仍然讨论一个熟悉的体系和过程，即一定量的理想气体，从压强 $p_1=16\times10^5$ Pa，体积 $V_1=1\times10^{-3}$ m^3，恒温膨胀至压强 $p_2=1\times10^5$ Pa，体积 $V_2=16\times10^{-3}$ m^3。

图 2-4 是表示两种不同膨胀途径的体积功的 p-V 图。

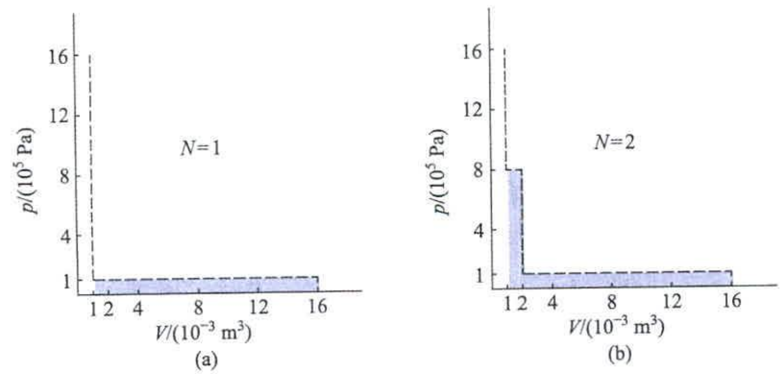


图 2-4 表示两种不同膨胀途径的体积功的 p-V 图

图 2-4(a) 表示的途径可简单地描述为

$$\begin{matrix} p_1=16\times10^5\ \text{Pa} \\ V_1=1\times10^{-3}\ \text{m}^3 \end{matrix} \xrightarrow{p_{外}=1\times10^5\ \text{Pa}} \begin{matrix} p_2=1\times10^5\ \text{Pa} \\ V_2=16\times10^{-3}\ \text{m}^3 \end{matrix}$$

即在恒外压 $p_{外}=1\times10^5$ Pa 下，体系从始态经一次膨胀到终态的途径，称为一次膨胀途径。若用 N 表示膨胀次数，则 $N=1$。

图 2-4(b) 表示的途径可简单地描述为

$$\begin{matrix} p_1=16\times10^5\ \text{Pa} \\ V_1=1\times10^{-3}\ \text{m}^3 \end{matrix} \xrightarrow{p_{外}=8\times10^5\ \text{Pa}} \begin{matrix} p=8\times10^5\ \text{Pa} \\ V=2\times10^{-3}\ \text{m}^3 \end{matrix} \xrightarrow{p_{外}=1\times10^5\ \text{Pa}} \begin{matrix} p_2=1\times10^5\ \text{Pa} \\ V_2=16\times10^{-3}\ \text{m}^3 \end{matrix}$$

即体系在恒外压 $p_{外}=8\times10^5$ Pa 下，从始态先膨胀到 $p=8\times10^5$ Pa，$V=2\times10^{-3}$ m^{3}状态，再在恒外压 $p_{外}=1\times10^5$ Pa 下，膨胀到终态的途径，称为二次膨胀途径，$N=2$。

对比图 2-4(a) 和图 2-4(b) 中 $p-V$ 线下覆盖的面积可以看出，两种不同的途径中体系对环境所做的体积功不同，二次膨胀途径中体系对环境所做的体积功大于一次膨胀的体积功。所以，当途径不同时，过程中的功是不同的。

理想气体的热力学能 U 只是温度的函数，在讨论的理想气体恒温膨胀过程中，显然有 $\Delta U=0$，由公式

$$\Delta U=Q+W$$

可得 $Q=-W$。故途径不同时，不仅体系所做的体积功不同，而且体系吸收的热量也不同。

功 W 和热量 Q 都不是体系的状态函数，不能谈体系在某种状态下具有多少功或具有多少热量。功和热只有在能量交换的过程中才会有具体的数值，且随着途径的不同，功和热的数值都有变化。

2.2 热化学

化学反应总是伴有热量的吸收或放出，这种能量变化对化学反应来说十分重要。将热力学理论和方法应用到化学反应中，讨论和计算化学反应的热量变化的学科分支称为热化学。

2.2.1 化学反应的热效应

化学反应过程中，反应物的化学键要断裂，且要形成一些新的化学键以生成产物。例如，在化学反应

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \xlongequal{\quad} H_2O(g)$$

中，H—H 键和 O—O 键断裂，要吸收热量；而 H—O 键形成，要放出热量。化学反应的热效应就是要反映出这种由化学键的断裂和形成所引起的热量变化。如果不严格地定义反应热效应，就会使反应热效应失去上述意义。

在无非体积功的过程与反应中，化学反应的热效应可以定义为：当生成物与反应物的温度相同时，化学反应过程中吸收或放出的热量。化学反应热效应经常简称为反应热。

之所以要强调生成物的温度和反应物的温度相同，是为了避免将使生成物温度升高或降低所引起的热量变化混入反应热中。只有这样，反应热才真正是

化学反应引起的热量变化。

化学反应过程中，体系的热力学能改变量 ΔU 与反应物的热力学能 $U_{反}$ 和生成物的热力学能 $U_{生}$ 之间应有如下关系：

$$\Delta U = U_{生} - U_{反}$$

结合热力学第一定律的数学表达式 $\Delta U = Q + W$，则有

$$U_{生} - U_{反} = Q + W \tag{2-4}$$

式(2-4)就是热力学第一定律在化学反应中的具体体现。式中的反应热 Q，因化学反应的具体方式不同，有着不同的意义和内容，下面将分别加以讨论。

1. 恒容反应热

在恒容过程中完成的化学反应称为恒容反应，其热效应称为恒容反应热，通常用 Q_V 表示。

由式(2-4)可得

$$\Delta U = Q_V + W \tag{2-5}$$

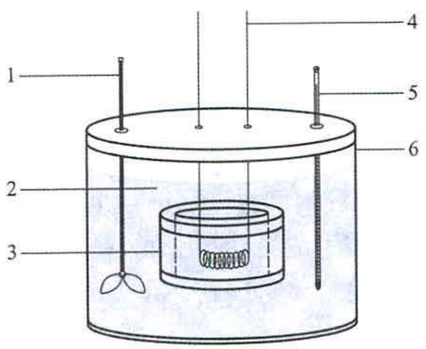
式中 $W = -p_{外}\Delta V$，而恒容反应过程中 $\Delta V = 0$，故 $W = 0$。则式(2-5)变成

$$\Delta U = Q_V \tag{2-6}$$

式(2-6)说明，在恒容反应过程中，体系吸收的热量全部用来改变体系的热力学能。

当 $\Delta U > 0$ 时，则 $Q_V > 0$，该反应是吸热反应；当 $\Delta U < 0$ 时，则 $Q_V < 0$，该反应是放热反应。

有一种叫做弹式热量计的装置，如图 2-5 所示，可用来测量一些可燃物（主要是有机化合物）燃烧反应的恒容反应热。其核心部分是钢制的厚壁容器，叫做



1—搅拌器；2—水；3—氧弹；4—引燃线；5—温度计；6—绝热套

图 2-5 弹式热量计示意图

氧弹，把有机化合物置于充满高压氧气的氧弹中，通过引燃线用电火花引燃反应物，于是反应在恒容的氧弹中进行。产生的热量使水及整个装置温度升高，温度升高值 ΔT 可由精密的温度计测出，绝热套可以尽量减少热量散失，搅拌器可使水温均匀以使测得的温度值更加可靠。

整个装置温度升高 1 K 时所吸收的热量称为装置的热容，用 C 表示，其值可用实验的方法测知。于是，恒容反应热 Q_V 测量后可用下式计算：

$$Q_V = -C \cdot \Delta T \tag{2-7}$$

2. 恒压反应热

在恒压过程中完成的化学反应称为恒压反应，其热效应称为恒压反应热，通常用 Q_p 表示。

由式(2-4)可得

$$\Delta U = Q_p + W$$

所以

$$Q_p = \Delta U - W$$

由于

$$W = -p_{外}\Delta V$$

上式可变成

$$Q_p = \Delta U + p_{外}\Delta V$$

即

$$Q_p = U_2 - U_1 + p_{外}(V_2 - V_1) \tag{2-8}$$

由于恒压过程，即

$$p_2 = p_1 = p_{外}$$

式(2-8)可变成

$$Q_p = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1$$

$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \tag{2-9}$$

因为 U,p,V 都是体系的状态函数，故$(U + pV)$必然是体系的状态函数，这个状态函数用 H 表示，称为焓。它是具有加和性的物理量。

令

$$H = U + pV \tag{2-10}$$

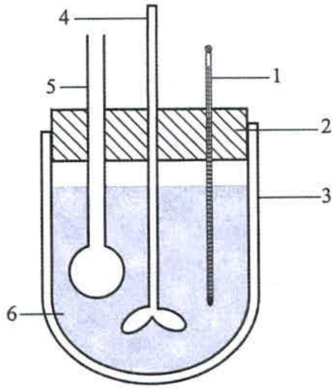
故式(2-9)可写为

$$Q_p = \Delta H \tag{2-11}$$

在恒压反应过程中,体系吸收的热量全部用来改变体系的焓。

理想气体的热力学能 U 只是温度的函数,从焓 H 的定义式 $H=U+pV$ 可以推出,理想气体的焓 H 也只是温度的函数,即温度不变,$\Delta H=0$。

一些化学反应的恒压反应热可以用一种如图 2-6 所示的杯式热量计来测得。这种装置的使用方法与前文介绍的弹式热量计相似,但它不适于测量燃烧等反应的恒容反应热,而只适于测量中和热、溶解热等。测量后的数据处理基本上与弹式热量计相同。



1—温度计; 2—绝热盖; 3—绝热杯;
4—搅拌器; 5—电加热器; 6—反应物

图 2-6 杯式热量计示意图

3. 反应进度概念

为了更清楚地讨论和更准确地计算化学反应的热效应,需要定义一个重要的物理量——反应进度 ξ。

设有化学反应

$$\nu_A\,A+\nu_B\,B=\!=\!=\nu_G\,G+\nu_H\,H$$

式中 ν 为各物质的化学计量数,其量纲为 1。

设反应开始时,即 $t=0$ 时,各物质的物质的量分别为

$$n_0(A) \qquad n_0(B) \qquad n_0(G) \qquad n_0(H)$$

当反应进行到 $t=t$ 时,各物质的物质的量分别为

$$n(A) \qquad n(B) \qquad n(G) \qquad n(H)$$

则 t 时刻的反应进度 ξ 可以表示为

$$\xi=\frac{n_0(A)-n(A)}{\nu_A}=\frac{n_0(B)-n(B)}{\nu_B}=\frac{n(G)-n_0(G)}{\nu_G}=\frac{n(H)-n_0(H)}{\nu_H} \qquad (2-12)$$

由式(2-12)可知,反应进度 ξ 的 SI 单位是 mol。ξ 值可以是正整数、正分数,也可以是零。

用反应体系中任一物质来表示反应进度,在同一时刻所得的 ξ 值完全一致。

$\xi=0$ mol 表示反应开始时刻的反应进度。

最需要理解的是 $\xi=1$ mol 的实际意义:$\xi=1$ mol 表示从 $\xi=0$ mol 时算起,已经有 ν_A mol 的 A 和 ν_B mol 的 B 消耗掉,生成了 ν_G mol 的 G 和 ν_H mol 的 H。即按 ν_A 个 A 粒子和 ν_B 个 B 粒子反应生成 ν_G 个 G 粒子和 ν_H 个 H 粒子为一个单元,已进行了 6.02×10^{23} 个单元反应。当 $\xi=1$ mol 时,可以说进行了 1 mol 反应。

对于同一化学反应，若反应方程式的化学计量数不同，如

$$N_2 + 3H_2 \xlongequal{} 2NH_3 \tag{1}$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \xlongequal{} NH_3 \tag{2}$$

同样 $\xi = 1$ mol 时，反应(1)表示生成了 2 mol 的 NH_3，而反应(2)表示生成了 1 mol 的 NH_3。

4. Q_p 和 Q_V 的关系

同一反应的恒压反应热 Q_p 和恒容反应热 Q_V 往往是不相同的，但二者之间却存在着一定的关系。如图 2-7 所示，从反应物的始态出发，经恒压反应（Ⅰ）和恒容反应（Ⅱ）所得生成物的终态是不相同的。通过过程（Ⅲ），恒容反应的生成物（Ⅱ）变成恒压反应的生成物（Ⅰ）。由于焓 H 是状态函数，故有

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

即

$$\Delta H_1 = \Delta U_2 + (p_2V_1 - p_1V_1) + \Delta U_3 + (p_1V_2 - p_2V_1)$$

$$\Delta H_1 = \Delta U_2 + (p_1V_2 - p_1V_1) + \Delta U_3 \tag{2-13}$$

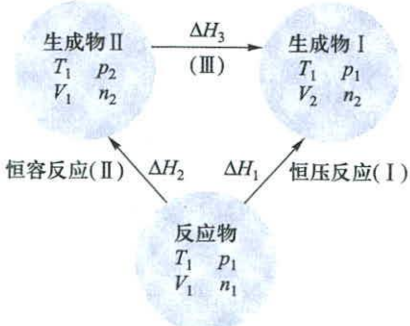


图 2-7　恒压反应热和恒容反应热的关系

过程（Ⅲ）只是同一生成物发生单纯的压强和体积变化，故 ΔU_3 约等于零。对于理想气体，其热力学能 U 只是温度的函数，故 $\Delta U_3 = 0$。

故式(2-13)可近似写成

$$\Delta H_1 = \Delta U_2 + (p_1V_2 - p_1V_1) \tag{2-14}$$

反应体系中的固体和液体，其 $\Delta(pV)$ 可忽略不计。若假定体系中的气体为理想气体，则式(2-14)可化为

$$\Delta H_1 = \Delta U_2 + \Delta nRT \tag{2-15}$$

式中 Δn 是反应前后气体的物质的量之差。于是，一个反应的 Q_p 和 Q_V 的关系可近似写成

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \tag{2-16}$$

由式(2-16)可以看出，当反应物与生成物气体的物质的量相等($\Delta n = 0$)时，或反应物与生成物全是固体或液体时，恒压反应热与恒容反应热近似相等，即

$$Q_p = Q_V$$

在化学热力学中，对于状态函数的改变量的表示法与单位，有着严格的规定。当泛指一个过程时，其热力学函数的改变量可写成如 ΔU, ΔH 等形式，其单位是 J 或 kJ；若指明某一反应而没有指明反应进度，即不做严格的定量计算时，其相应的热力学能改变量及焓改变量可分别表示为 $\Delta_r U$ 和 $\Delta_r H$(下标 r 是英文单词 reaction 的首字母)，其单位仍是 J 或 kJ。

在化学热力学中，一个反应的热力学函数的改变量，如 $\Delta_r H$，其大小显然与反应进度 ξ 有关。反应进度不同，$\Delta_r H$ 必然不一样。因此，引入反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m$(下标 m 是英文单词 mole 的首字母)是很有必要的。它表示某反应按所给定的反应方程式进行 1 mol 反应，即 $\xi = 1$ mol 时的焓变。

$\Delta_r H_m$ 可以由 $\Delta_r H$ 和该时刻的反应进度 ξ 来求得，即

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi}$$

由上式不难得出 $\Delta_r H_m$ 的单位是 $J \cdot mol^{-1}$。

用上述观点进一步讨论式(2-16)所表示的 Q_p 和 Q_V 的关系，等式两边分别除以反应进度 ξ，则有

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta \nu RT \tag{2-17}$$

式中 $\Delta \nu$ 是反应前后气体物质的化学计量数的改变量，它等于 $\dfrac{\Delta n}{\xi}$。式(2-17)两边的单位统一于 $J \cdot mol^{-1}$。

例 2-2 用弹式热量计测得 298 K 时，燃烧 1 mol 正庚烷的恒容反应热 $Q_V = -4807.12$ kJ，求其恒压反应热 Q_p 值。

解：

$$C_7H_{16}(l) + 11O_2(g) = 7CO_2(g) + 8H_2O(l)$$

$$\Delta \nu = 7 - 11 = -4$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m &= \Delta_r U_m + \Delta \nu RT \\ &= -4807.12\ kJ \cdot mol^{-1} + (-4) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}\ kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -4817.03\ kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

故其 Q_p 值为 -4817.03 kJ。

一些化学反应的 Q_p 可以采用例 2-2 的方法由恒容反应热 Q_V 求得。从例 2-2可以看出，即使在反应前后气体的物质的量和体积改变较大，其 Q_p 和 Q_V 的数值也是十分接近的。这更说明了只有固体和液体参与的反应，其 Q_p 与 Q_V 近似相等。

2.2.2 赫斯定律

1. 热化学方程式

表示出反应热效应的化学方程式称为热化学方程式。书写热化学方程式时要注意以下几点：

(a) 书写热化学方程式，要注明反应的温度和压强条件，如果反应是在 298 K，100 kPa 下进行的，习惯上不予注明。

(b) 反应物和生成物的聚集状态不同或固体物质的晶形不同，对反应热也有影响。因此，书写热化学方程式要注明物质的聚集状态或晶形。常用 g 表示气态，l 表示液态，s 表示固态。

(c) 热化学方程式中的配平系数只表示化学计量数，不表示分子个数，因此，必要时可以写成分数。但化学计量数不同时，同一反应的摩尔反应热数值不同。

热化学方程式实例：

① $\mathrm{C(石墨) + O_2(g) = CO_2(g)}$

$$\Delta_r H_m = -393.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

② $\mathrm{C(金刚石) + O_2(g) = CO_2(g)}$

$$\Delta_r H_m = -395.4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

③ $\mathrm{H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)}$

$$\Delta_r H_m = -241.8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

④ $\mathrm{H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)}$

$$\Delta_r H_m = -285.8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

⑤ $\mathrm{2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)}$

$$\Delta_r H_m = -571.6\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

参与反应物质的状态（包括固体的晶形）、化学计量数等的影响均可以从上述实例中得以体现。逆反应的热效应与正反应的热效应数值相同而符号相反，例如反应③的逆反应

$$\mathrm{H_2O(g) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)}$$

$$\Delta_r H_m = 241.8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

2. 赫斯定律

化学反应的热效应可以用实验方法测得。但许多化学反应由于反应速率过慢，测量时间过长，或因热量散失而难以测准反应热；也有一些化学反应由于条件难以控制，产物不纯，也难以测准反应热。于是，如何通过热化学方法计算反应热，成为化学家关注的问题。

1840 年前后，俄国科学院院士赫斯（Hess）指出，一个化学反应若能分解成几步来完成，则总反应的热效应等于各步反应的热效应之和。这就是赫斯定律。

在赫斯研究热化学的年代，化学反应基本是在恒压条件下进行，反应热等于反应的焓变值。状态函数的性质决定了总反应的焓变等于各步反应的焓变之和。这条定律实质上是热力学理论在化学反应中具体应用的必然结果。

有了赫斯定律，便可以根据已知的化学反应热来求得某些反应的摩尔反应热。

例 2-3 已知

$$\mathrm{C(石墨)} + \mathrm{O_2(g)} = \mathrm{CO_2(g)} \quad (1)$$

$$\Delta_r H_m(1) = -393.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\mathrm{CO(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{CO_2(g)} \quad (2)$$

$$\Delta_r H_m(2) = -283.0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

求 $\mathrm{C(石墨)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{CO(g)}$ 的 $\Delta_r H_m$。

解：反应(2)的逆反应

$$\mathrm{CO_2(g)} = \mathrm{CO(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \quad (3)$$

$$\Delta_r H_m(3) = 283.0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

反应(1)+反应(3)，得

$$\mathrm{C(石墨)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{CO(g)} \qquad \Delta_r H_m$$

由赫斯定律得

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m &= \Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(3)\\ &= -393.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} + 283.0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}\\ &= -110.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

例 2-3 具有重要的实际意义。虽然反应

$$\mathrm{C(石墨)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{CO(g)}$$

属于经常发生的常见反应，但由于很难使反应生成物中不混有 CO_2，故它的热效应很不容易测准。而例 2-3 中反应(1)和反应(2)的反应热是易于测得的，所以

赫斯定律为求算难以测得的反应热建立了可行的方法。

2.2.3 生成热

用赫斯定律求算某反应的反应热,需要知道许多反应的热效应,再找出已知反应与该反应之间的关系,这经常是很复杂的过程。人们在进一步寻求计算反应热效应的研究中,发现了利用生成热计算反应热的方法。

从根本上讲,如果知道了反应物和生成物的状态函数焓 H 的值,反应的 $\Delta_r H$ 即可由生成物的焓减去反应物的焓而得到。从式(2-10)焓 H 的定义式 $H=U+pV$看到,由于有 U 存在,H 值不能实际求得。于是,人们采取一种相对的方法去定义物质的焓值,从而求出反应的 $\Delta_r H$。

考察如下反应

$$\mathrm{C(石墨)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{CO(g)}$$

$$\Delta_r H = H(\mathrm{CO,g}) - \left[H(\mathrm{C,石墨}) + \frac{1}{2}H(\mathrm{O_2,g})\right]$$

如果设单质的焓值 $H(\mathrm{C,石墨})$,$H(\mathrm{O_2,g})$为零,则有

$$\Delta_r H = H(\mathrm{CO,g})$$

于是,反应的 $\Delta_r H$ 可用来表示以单质为零点的 $\mathrm{CO(g)}$的相对焓值。

$\Delta_r H$ 是由单质生成 $\mathrm{CO(g)}$的反应的反应热,由单质生成 $\mathrm{CO(g)}$的反应是 CO 的生成反应。对于生成反应中反应物和生成物的一些具体规定,后面将详细讨论。

人们测得许多种物质的生成反应的热效应,即这些物质的相对焓值。利用这些值即可求出涉及这些物质的各种反应的 $\Delta_r H$。这些相对焓值称为物质的生成热。

1. 生成热的定义

化学热力学规定,某温度下,由处于标准状态的各种元素的指定单质生成标准状态的 1 mol 某纯物质的热效应,叫做该温度下该物质的标准摩尔生成热,简称标准生成热,用符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示,其单位为 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。当然,处于标准状态的各种元素的指定单质的标准摩尔生成热为零。

标准摩尔生成热的符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 中,ΔH_m 表示恒压下的摩尔反应热,下标 f 是英文单词 formation 的首字母,“$\ominus$”表示物质处于标准状态。

表 2-1 给出了一些较熟悉的物质 298 K 下的标准摩尔生成热数值,以便对物质生成热的大小有一个感性认识。书后的附录 4 中有许多物质的标准摩尔生成热数据。

物质的标准状态,经常简称标准态,化学热力学上有严格的规定。

表 2-1 一些物质的标准摩尔生成热(298 K)

物质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	物质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$
AgCl(s)	-127	HF(g)	-273.3
$AgNO_3$(s)	-124.4	HCl(g)	-92.3
Al_2O_3(s)	-1675.7	HBr(g)	-36.3
$BaCO_3$(s)	-1213	HI(g)	26.5
BaO(s)	-548	HNO_3(l)	-174.1
Br_2(g)	30.9	H_2S(g)	-20.6
C(s,金刚石)	1.9	KOH(s)	-424.6
C(g)	716.7	$MgSO_4$(s)	-1284.9
CO(g)	-110.5	NO(g)	91.3
CO_2(g)	-393.5	NO_2(g)	33.2
$CaCO_3$(s)	-1207.6	Na_2O_2(s)	-510.9
CuO(s)	-157.3	NaOH(s)	-425.8
$Cu(OH)_2$(s)	-449.8	$(NH_4)_2SO_4$(s)	-1180.9
$CuSO_4$(s)	-771.4	SiO_2(s)	-910.7
Fe_2O_3(s)	-824.2	ZnO(s)	-350.5
$FeSO_4$(s)	-928.4	CH_4(g)	-74.6
H_2O(l)	-285.8	C_2H_6(g)	-84
H_2O(g)	-241.8		

纯的固体或液体，其标准状态是 $x_i=1$，即摩尔分数为 1；溶液中的物质 A，其标准状态是浓度为 1 $mol\cdot dm^{-3}$①，标准状态浓度的符号为 $c^\ominus$；根据 IUPAC（国际纯粹与应用化学联合会）的建议，对于气态物质，其标准状态为分压等于 1×10^5 Pa 或 100 kPa，标准状态分压的符号为 $p^\ominus$。

从表 2-1 中查出 $\Delta_f H_m^\ominus(CO,g) = -110.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，就等于知道反应

$$C(石墨) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$$

① 更准确地讲，溶液中物质 A 的标准状态为 b_A（或 m_A）= 1 $mol\cdot kg^{-1}$。

的 $\Delta_r H_m^\ominus = -110.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。$\Delta_r H_m^\ominus$ 右上角的“⊖”和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 中的意义一样，表示标准状态。上述反应就是物质 CO(g) 的生成反应，其标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 就是该物质的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$。

简单地说，标准摩尔生成热提供了一组以指定单质的焓为零的各种物质的相对焓值，根据这组数据可以很容易地求出各种反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$。

2. 标准生成热的应用

应用物质的标准摩尔生成热数据可以计算化学反应的热效应。如图 2-8 所示，一个化学反应从参加反应的指定单质直接转变为生成物（Ⅰ），与从参加反应的指定单质先生成反应物（Ⅱ），再变化为生成物（Ⅲ），两种途径的反应热相等。这是赫斯定律的结论。

根据赫斯定律有

$$\Delta H(\mathrm{I}) = \Delta H(\mathrm{II}) + \Delta H(\mathrm{III})$$

即

$$\Delta H(\mathrm{III}) = \Delta H(\mathrm{I}) - \Delta H(\mathrm{II})$$

故

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \qquad (2-18)$$

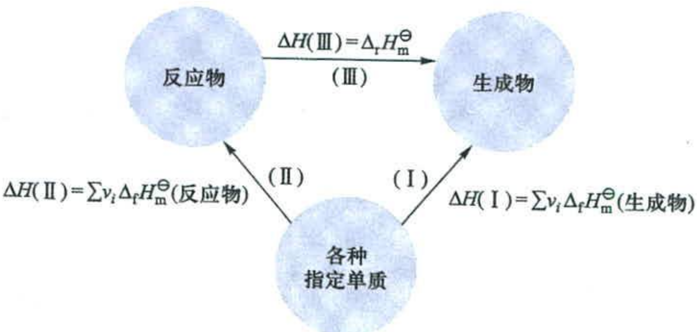


图 2-8　生成热与反应热的关系

例 2-4　求下面反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$。

$$2Na_2O_2(s) + 2H_2O(l) \xlongequal{} 4NaOH(s) + O_2(g)$$

解：由式(2-18)得

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$$

$$= [4\Delta_f H_m^\ominus(NaOH,s) + \Delta_f H_m^\ominus(O_2,g)] - [2\Delta_f H_m^\ominus(Na_2O_2,s) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l)]$$

查表 2-1 可知 $\Delta_f H_m^\ominus(NaOH,s) = -425.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Na_2O_2,s) = -510.9\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) = -285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

O_2 是指定单质，其 $\Delta_f H_m^\ominus = 0\ kJ\cdot mol^{-1}$，故

$$\Delta_r H_m^\ominus = [4\times(-425.8)+0]\ kJ\cdot mol^{-1} - [2\times(-510.9)+2\times(-285.8)]\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$= -109.8\ kJ\cdot mol^{-1}$$

标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与反应温度有关，但受温度影响很小，在无机化学课程中，可以近似地认为，在一般温度范围内的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 298 K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 相等。

2.2.4 燃烧热

化学热力学规定，在 100 kPa 压强下，1 mol 物质完全燃烧时的热效应叫做该物质的标准摩尔燃烧热，简称标准燃烧热，用符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示，其中下标 c 是英文单词 combustion 的首字母，表示燃烧之意；$\Delta_c H_m^\ominus$ 的单位为 $kJ\cdot mol^{-1}$。表 2-2 给出了几种有机化合物的标准摩尔燃烧热数值。书后的附录 5 中有许多物质的标准摩尔燃烧热数据。

表 2-2 几种有机化合物的标准摩尔燃烧热

物质	$\Delta_c H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	物质	$\Delta_c H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$
$CH_4(g)$	-891	$C_2H_5OH(l)$	-1367
$C_2H_6(g)$	-1561	$C_6H_6(l)$	-3268
$HCHO(g)$	-571	$C_7H_8(l)$	-3910
$CH_3OH(l)$	-726	$C_6H_5OH(s)$	-3054

与生成热数据相似，燃烧热提供了一套用来求算有机反应热效应的数据。如果说标准生成热是以反应起点即各种单质为参照物的相对值，那么标准燃烧热则是以燃烧终点为参照物的相对值。因此，只有对燃烧终点产物做严格的规定，才能使燃烧热成为有用的热力学数据。

热力学上规定，碳的燃烧产物为 $CO_2(g)$，氢的燃烧产物为 $H_2O(l)$，氮、硫、氯的燃烧产物分别为 $N_2(g)$，$SO_2(g)$ 和 HCl(aq)。这一规定同时说明，这些燃烧产物如 $N_2(g)$，$SO_2(g)$ 和 HCl(aq) 等的燃烧热为零。单质氧没有燃烧反应，也可以认为它的燃烧热为零。

图 2-9 给出了燃烧热和反应热的关系，从中可以推导出由反应物和生成物的标准燃烧热求算标准反应热的公式：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_c H_m^\ominus(\text{反应物}) - \sum_i \nu_i \Delta_c H_m^\ominus(\text{生成物}) \qquad (2-19)$$

有机化合物的生成热难以测定，而其燃烧热却比较容易通过实验测得。因此，经常用燃烧热数据来计算一些有机反应的热效应。

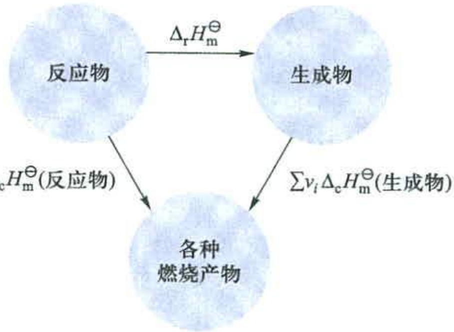


图 2-9 燃烧热和反应热的关系

例 2-5 求下面反应的热效应：

$$CH_3OH(l) + \frac{1}{2}O_2(g) = HCHO(g) + H_2O(l)$$

解：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_c H_m^\ominus(\text{反应物}) - \sum_i \nu_i \Delta_c H_m^\ominus(\text{生成物})$$

$$= \Delta_c H_m^\ominus(CH_3OH, l) - \Delta_c H_m^\ominus(HCHO, g)$$

查表 2-2 可知 $\Delta_c H_m^\ominus(CH_3OH, l) = -726\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_c H_m^\ominus(HCHO, g) = -571\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

而 $O_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 的燃烧热为零，故

$$\Delta_r H_m^\ominus = 1\times(-726\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 1\times(-571\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= -155\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2.2.5 从键能估算反应热

化学反应的实质是反应物中化学键的断裂和生成物中化学键的形成。断开化学键要吸热，形成化学键要放热，通过分析反应过程中化学键的断裂和形成，应用键能的数据，可以估算化学反应的反应热。

例 2-6 利用键能数据估算下面反应的反应热：

$$2NH_3(g) + 3Cl_2(g) = N_2(g) + 6HCl(g)$$

解： 由反应方程式 $2NH_3(g) + 3Cl_2(g) = N_2(g) + 6HCl(g)$ 可知：

反应过程中断裂的化学键有 6 个 N—H 键,3 个 Cl—Cl 键;

形成的化学键有一个 N≡N 键,6 个 Cl—H 键。

有关化学键的键能数据为

$$E(\text{N—H}) = 389\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},\quad E(\text{Cl—Cl}) = 243\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E(\text{N≡N}) = 945\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},\quad E(\text{Cl—H}) = 431\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus} &= [6\times E(\text{N—H})+3\times E(\text{Cl—Cl})]-[1\times E(\text{N≡N})+6\times E(\text{Cl—H})]\\ &= (6\times389+3\times243)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-(1\times945+6\times431)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= -468\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

利用标准生成热求算例 2-6 中化学反应的热效应,结果为 $-462\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,两者很相近。其原因是该气体反应的反应条件与定义键能的条件较接近。

不同化合物中,同一类化学键的键能未必相同,而且反应物及生成物的状态也未必能满足定义键能的条件,尤其是有固体或液体参与的反应更是如此,所以键能通常为平均值。因而由键能求得的反应热不能代替精确的热力学计算和反应热的测量。但由键能来估算反应热还是具有一定实用价值的。

2.3 化学反应的方向

2.3.1 过程进行的方式

在研究热力学第一定律、讨论体积功与途径的关系时,曾看到过程进行的具体方式即实施过程的具体途径影响体系所做的体积功。所以体系所做的体积功可以反映过程进行的具体方式。

1. 各种途径的体积功

仍以理想气体的恒温膨胀过程为例进行探讨,而且仍然讨论本章 2.1 节中一个熟悉的体系和过程:一定量的理想气体,从压强 $p_1 = 16\times10^5$ Pa,体积 $V_1 = 1\times10^{-3}\ \text{m}^3$,恒温膨胀至压强 $p_2 = 1\times10^5$ Pa,体积 $V_2 = 16\times10^{-3}\ \text{m}^3$。

前面已经得出的结论是,不同的途径中体系所做的体积功不同,且二次膨胀途径中体系所做的体积功大于一次膨胀的体积功。为了进一步研究体积功与途径的关系,现将一次膨胀($N=1$)、二次膨胀($N=2$)、四次膨胀($N=4$)和八次膨胀($N=8$)等途径中体系所做的体积功依次表示在图 2-10(a)(b)(c)和(d)所示的 $p-V$ 图中。

$N=1$ 是指体系在外压 $p_{外} = 1\times10^5$ Pa 下一次膨胀到终态——平衡态。

$N=2$ 是指体系先在外压 $p_{外} = 8\times10^5$ Pa 下膨胀到平衡态,之后在 $p_{外} = 1\times$

10^5 Pa下再膨胀到终态——平衡态。这种途径中，体系开始膨胀后共平衡两次。

$N=4$ 是指体系先后在外压 $p_{外}=12\times10^5$ Pa，$p_{外}=8\times10^5$ Pa，$p_{外}=4\times10^5$ Pa和 $p_{外}=1\times10^5$ Pa 下分 4 次膨胀到终态——平衡态。这种途径中，体系共平衡 4 次。

$N=8$ 是指体系先后在外压 $p_{外}=14\times10^5$ Pa，$p_{外}=12\times10^5$ Pa，$p_{外}=10\times10^5$ Pa，$p_{外}=8\times10^5$Pa，$p_{外}=6\times10^5$ Pa，$p_{外}=4\times10^5$ Pa，$p_{外}=2\times10^5$ Pa 和$p_{外}=1\times10^5$ Pa下分 8 次膨胀到终态——平衡态。这种途径中，体系共平衡 8 次。

如图 2-10(e)所示，以活塞上面堆放的砂粒代表外压，维持始态时的平衡。假如这些砂粒都是无限小的，则砂粒的个数是无穷多的。一粒一粒依次取走这无限小、无穷多的砂粒，每取走一粒砂体系就经历一次膨胀，重新实现一次平衡，体系经过无限多次平衡状态直至终态。这就是 $N\to\infty$ 的途径，该途径中体系所做的体积功表示在图 2-10(f)中，它的 $p-V$ 线是一条曲线，曲线上的每一个点均表示体系的平衡态。所以曲线的方程是

$$pV = nRT$$

式中 nRT 对于一定量理想气体来说是一个常数，故这条曲线是反比例曲线在第一象限中的一支。在一次膨胀($N=1$)、二次膨胀($N=2$)、四次膨胀($N=4$)和八次膨胀($N=8$)等有限次膨胀途径的 $p-V$ 折线上表示平衡态的点，均在$pV=nRT$ 曲线上。

这条曲线更重要的意义在下面的讨论中将会看到。

2. 可逆途径

进一步观察图 2-10 会发现，N 值越大，即膨胀所分成的步数越多，$p-V$ 折线越向 $pV=nRT$ 曲线逼近，当然 $p-V$ 折线下覆盖的面积也就越向 $pV=nRT$ 曲线下面覆盖的面积逼近。这说明 N 值越大的途径，体系所做的体积功越大。

如果用 S_N 表示 N 次膨胀途径时 $p-V$ 折线下的面积，用 S 表示 $pV=nRT$ 曲线下的面积，则有关系式

$$\lim_{N\to\infty} S_N = S \qquad (2-20)$$

这说明膨胀次数 N 趋近于无穷大时，体系所做的体积功是各种途径的体积功的极限。N 无穷大的途径具有以下特点：

$pV=nRT$ 曲线下的面积是 $p-V$ 折线下的面积的极限，所以这种途径中体系所做的体积功最大；在该途径中，使过程发生的动力是无限小的，因为每次膨胀是被一无穷小的砂粒所代表的压强差所驱动的；由于砂粒无穷多，故过程所需的时间是无限长的；又因 $N\to\infty$，故过程中体系无限多次达到平衡，也就是说，过程中体系每时每刻都无限接近平衡态。

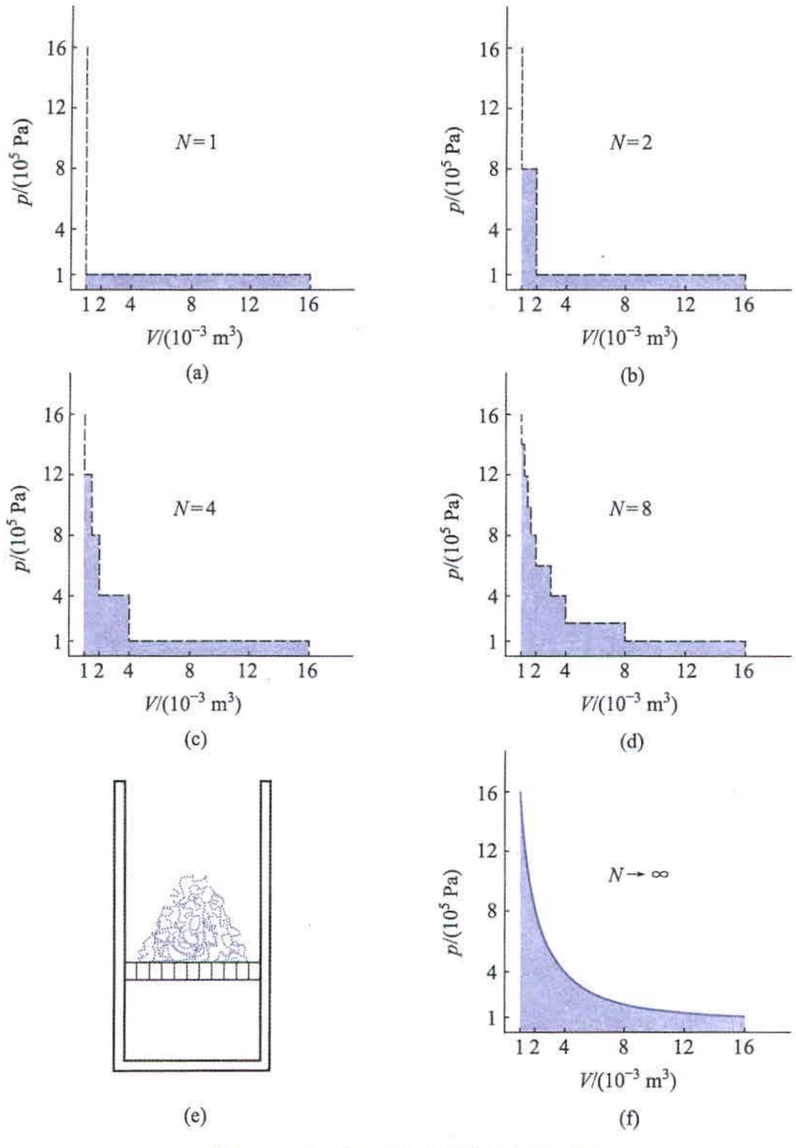


图 2-10 各种不同膨胀途径的 $p-V$ 图

这种途径在所有的途径中是最特殊的一种，具有十分重要的理论意义，这种途径称为可逆途径。

之所以称为可逆途径，是因为这种途径除具有上述特点之外，还有如下一个最重要的特点。从过程终态的 p 和 V 出发，将假设的无穷小的砂粒，一粒一粒放回到活塞上，经无限长的时间后，体系会无限多次地重复膨胀过程中的种种平衡

状态被压缩回到过程始态的 p 和 V。由于 $p-V$ 线均无限接近 $pV=nRT$ 曲线，所以膨胀时体系所做的功和压缩时环境所做的功相等，故体系在 p 和 V 恢复到始态时，其热力学能连同环境的热力学能将全部复原。经历了这样一次膨胀和压缩的循环后，体系和环境同时恢复原态，而没有对热力学宇宙留下任何影响。也就是说这种途径具有可逆性。

其余途径，如 $N=1,N=2,N=4,N=8,\cdots,N=100$ 时，均为不可逆途径。例如，$N=2$ 的二次膨胀，见图 2-10(b)，其 $p-V$ 线除 3 点外均在 $pV=nRT$ 曲线下方。而无论采取怎样的方式将体系从终态压缩回始态，总会有 $p_{外}$ 大于或等于 p，其 $p-V$ 线只能在 $pV=nRT$ 曲线的上方，即压缩时环境所做的功必将大于膨胀时体系所做的功。故体系在 p 和 V 及其热力学能恢复到始态时，环境因多做的功转化成热不能复原，从而在热力学宇宙留下影响。即这种途径是不可逆的。所有 N 为有限数的膨胀均不可逆。

可逆方式是一种理想方式，但有些实际过程可以被近似地认为是可逆的。例如，物质在其沸点温度下发生的汽化和液化，或在其熔点温度下发生的熔化和凝固经常被作为可逆途径的实例。

2.3.2 化学反应进行的方向

化学反应进行的方向，即化学反应向哪个方向进行，表面看起来似乎十分简单，实际上其中的一些细节还是需要详加说明的。下面从最基本的问题讨论起。

在特定的 T, p 条件下，将体积比为 2 : 1 : 0.1 的 SO_2, O_2 和 SO_3 通入装有催化剂的密闭容器中，结果 t_1 时刻得到的混合气体中 SO_3 的体积占 90%。显然进行的净反应是 SO_3 的生成，即

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$$

若在另一 T, p 条件下，起始时反应混合物中 SO_2, O_2 和 SO_3 的体积比变为 0.2 : 0.1 : 10，t_2 时刻反应体系中 SO_3 的体积也占总体积的 90%。显然进行的净反应是 SO_3 的分解，即

$$SO_3 = SO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

上面提及的两个过程，具体给出了体系中反应前后各物质的多少，当然能判断出反应进行的具体方向。但如果笼统地问，SO_3, SO_2 和 O_2 的混合物在773 K，100 kPa 条件下，反应进行的方向如何，又该怎样回答呢？首先可以把体系中各物质均处于标准状态时反应的方向作为基本出发点，在这个基础上来回答上面的提问。然后经过热力学推导，又能在这种标准状态的基础上判断出各种非标

准状态下，反应进行的方向。

Ag^+与Cl^-共存，将产生 AgCl 沉淀，反应进行的方向是

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$$

实质上这是指 $c(Ag^+) = c(Cl^-) = 1\ mol \cdot dm^{-3}$ 的标准状态下进行的反应，或偏离标准状态不算很远的状态下进行的反应。

若向 1 dm^3 AgCl 饱和溶液中加水，稀释到 10 dm^3，再加入少量 AgCl 固体，这时将进行的反应则是

$$AgCl \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

认为 298 K 时，$H_2O(g)$ 将凝聚成 $H_2O(l)$，这也是以标准状态为出发点的。若将 $H_2O(l)$ 置于密闭的干燥容器中，实际进行的过程并不是凝聚，而是

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$$

在本章里所讨论的化学反应的方向，就是指各种物质均处于标准状态时，化学反应以不可逆方式进行的方向。至于非标准状态下化学反应进行的方向，将在第 4 章化学平衡中进一步讨论。

2.3.3 反应焓变对反应方向的影响

如何判断一个化学反应能否发生，一直是化学家极为关注的问题。水从高山流向平地是由势能差决定的；电流的定向流动是由电势差决定的，热量的传递是由温度差所决定的……化学反应的定向进行是由什么因素决定的呢？

人们首先想到的是反应的热效应，放热反应，在反应过程中体系能量降低，这可能是决定反应进行方向的主要因素。

研究结果表明，在常温下放热反应一般都是可以进行的。但有些吸热的化学反应在常温下也可以进行。例如，将固体 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 和固体 NH_4SCN 混合，则有如下吸热反应发生：

$$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) + 2NH_4SCN(s) \longrightarrow Ba(SCN)_2(s) + 2NH_3(g) + 10H_2O$$

再研究几个反应实例：

① $C(石墨) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta_r H_m^\ominus = -110.5\ kJ \cdot mol^{-1}$

② $C_7H_{16}(l) + 11O_2(g) \longrightarrow 7CO_2(g) + 8H_2O(l) \qquad \Delta_r H_m^\ominus = -4817.0\ kJ \cdot mol^{-1}$

反应①和②是放热反应，在常温下能够进行。

③ $HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s) \qquad \Delta_r H_m^\ominus = -176.91\ kJ \cdot mol^{-1}$

④ $2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g) \qquad \Delta_r H_m^\ominus = -55.3\ kJ \cdot mol^{-1}$

常温下放热反应③和④可以进行。在 621 K 以上，反应③将发生逆转，即向生成 HCl(g) 和 $NH_3(g)$ 的方向进行；在 324 K 以上，反应④也将发生逆转，向 N_2O_4 分解的方向进行。实际上由于反应热效应受温度影响不大，在反应逆转温度，反应③和④的正反应仍是放热的，这就意味着在逆转温度以上，反应向着吸热方向进行了。

⑤ $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \xlongequal{\quad} CuSO_4(s) + 5H_2O(g) \qquad \Delta_r H_m^\ominus = 78.96\ kJ \cdot mol^{-1}$

⑥ $NH_4HCO_3(s) \xlongequal{\quad} NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g) \qquad \Delta_r H_m^\ominus = 185.57\ kJ \cdot mol^{-1}$

两个吸热反应⑤和⑥在常温下不能进行。在 510 K 以上，反应⑤仍是吸热反应，却能进行；在 389 K 以上，反应⑥仍是吸热反应，也可以进行。

但并不是所有反应在高温下都能逆转，例如：

⑦ $N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xlongequal{\quad} N_2O(g) \qquad \Delta_r H_m^\ominus = 81.6\ kJ \cdot mol^{-1}$

吸热反应⑦在常温下不能进行，在高温下也不能进行。

综上所述，反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 对反应的进行方向有重要影响，但它不是唯一的影响因素。可以说放热是化学反应进行的一种趋势。化学反应向吸热方向进行时，其原因有待于进一步探讨。

2.3.4 状态函数 熵

1. 混乱度和微观状态数

总结上面提到的一些反应事实，可以发现向吸热方向进行时，反应有如下特点：

(a) 由固体反应物生成液体乃至气体生成物，如反应③、⑤、⑥在高温时的情况。

(b) 反应物中气体物质的量少，生成物中气体物质的量变多，如反应④在高温时的情况。

概括起来说，向吸热方向进行的反应，生成物分子的活动范围变大了，或者反应中活动范围大的分子增多了。用形象的说法来描述，体系的混乱度变大了。可见，体系的混乱度变大是化学反应可以进行的又一种趋势。

混乱度只是对体系状态的一种形象的说法，或者说一种定性的描述。应该有一种定量的方法，用一个物理量代替混乱度去描述体系的状态。

为使问题简单明了，下面讨论 3 种最简单的体系。

第一种体系：有 3 个微观粒子，它们均可在 3 个位置之一出现。若将微观粒子的每一种可能的排列方式称为一种微观状态，则体系有 6 种微观状态，或者说体系的微观状态数为 6，如图 2-11(a) 所示。

第二种体系：有 3 个微观粒子，它们均可在 4 个位置之一出现。体系的微观状态数为 24，如图 2-11(b)所示。

第三种体系：有两个微观粒子，它们均可在 4 个位置之一出现。体系的微观状态数为 12，如图 2-11(c)所示。

对比图 2-11(a)和(b)看出，微观粒子的活动范围越大，体系的微观状态数越多；对比图 2-11(b)和(c)看出，微观粒子数越多，体系的微观状态数越多。

故微观状态数越多，表明体系的混乱度越大，微观状态数可以定量地表明体系的混乱度。

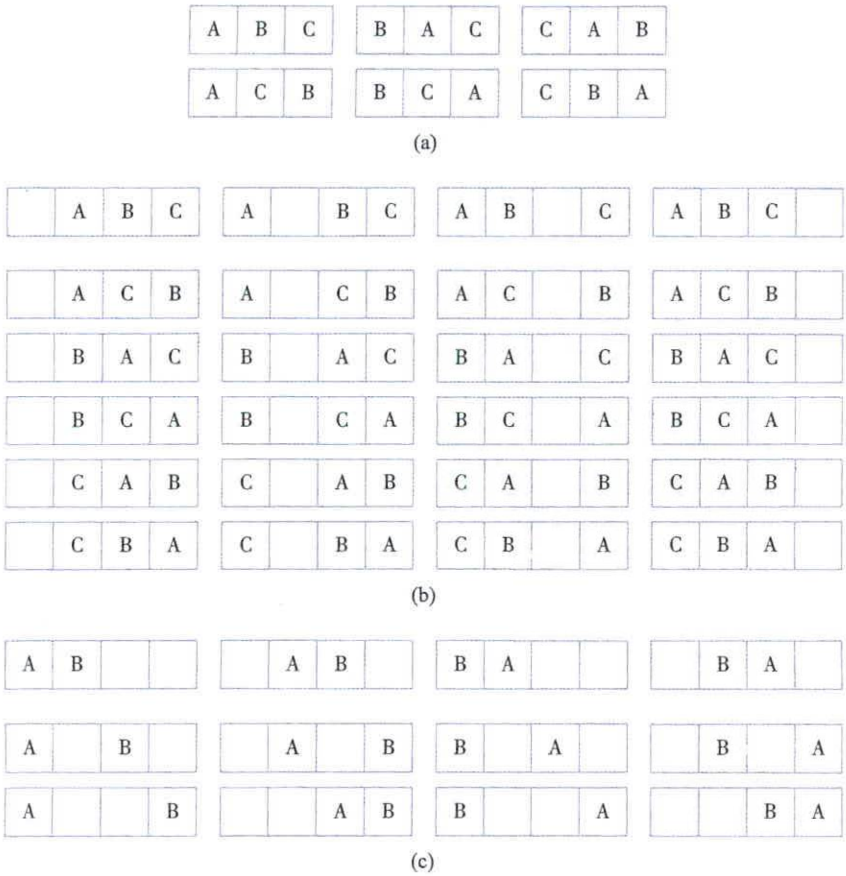


图 2-11 体系的微观状态

2. 状态函数 熵

体系的状态一定，其微观状态数一定，如果用一种状态函数来表示体系的混乱度，则这种状态函数与微观状态数之间必定有某种关系。热力学上将描述体

系混乱度的状态函数叫做熵，用 S 表示。若用 Ω 表示微观状态数，则有

$$S=k\ln\Omega \tag{2-21}$$

式中 $k=1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，叫做玻耳兹曼常量。

从式(2-21)可以看出，体系的微观状态数 Ω 越大，即混乱度越大，则体系的熵 S 越大；也可以看出，熵 S 的单位和玻耳兹曼常量相同，即为 $\mathrm{J\cdot K^{-1}}$。

熵是一种具有加和性的状态函数。

因此，若用状态函数表述化学反应向着混乱度增大的方向进行这一事实，可以认为化学反应趋向于熵值的增加，即趋向于

$$\Delta_r S>0 \tag{2-22}$$

尽管式(2-21)给出了熵 S 和体系微观状态数的关系，但实际上，一个过程的熵变 ΔS 一般是不用这个式子来求算的，式(2-21)只反映热力学函数和微观结构之间的内在联系。

过程的始态和终态一定，状态函数 S 的改变量 ΔS 的值是一定的。过程中的热量是与途径有关的物理量，若以可逆方式完成这一过程，热量用 Q_r 表示。热力学上可以证明，恒温可逆过程中，有

$$\Delta S=\frac{Q_r}{T} \tag{2-23}$$

式(2-23)说明了“熵”字得名于可逆途径的热温商。

若过程不等温，其 ΔS 可用微积分的方法计算，在物理化学课程中将进一步讨论。恒温过程的 ΔS 可直接用式(2-23)求出。例如，若已知 373 K，1.013×10^5 Pa 时，18 g $H_2O(l)$ 变成 $H_2O(g)$，吸热 44.0 kJ，即可求出该过程的熵变。因为在沸点温度和外压下，物质的状态变化可以视为可逆途径，故此过程的熵变为

$$\Delta S=\frac{Q_r}{T}=\frac{44.0\times1000\ \mathrm{J}}{373\ \mathrm{K}}=118\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

3. 热力学第三定律和标准熵

若实现了 0 K，物质内部的热运动将停止，于是任何完美晶体中的原子或分子只有一种排列形式，即只有唯一的微观状态，规定其熵值为零。这就是热力学第三定律的基本观点。

从熵值为零的状态出发，使体系变化到终态 $p=100$ kPa 和某温度 T，如果知道这一过程中的热力学数据，原则上可以求出过程的熵变值。这一熵变值正是

该体系在终态时的熵值。于是,人们利用上述方法求得了各种物质在标准状态下的摩尔熵值,简称标准熵,用符号 $S_m^\ominus$ 表示,其单位为 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

表 2-3 给出了一些物质 298 K 下的标准熵数值。标准熵数值当然均为正值。值得注意的是,熵的单位为 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,其中能量是以 J 为单位的,而标准生成热的单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$,其中能量是以 kJ 为单位的。书后的附录 4 中有许多物质的标准熵数据。

表 2-3 一些物质的标准熵(298 K)

物质	$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	物质	$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
Ag(s)	42.6	HCl(g)	186.9
AgCl(s)	96.3	HF(g)	173.8
Al(s)	28.3	HI(g)	206.6
Br_2(l)	152.2	H_2O(g)	188.8
C(s,石墨)	5.7	H_2O(l)	70
CO(g)	197.7	I_2(s)	116.1
CO_2(g)	213.8	N_2(g)	191.6
$CaCO_3$(s)	91.7	NaCl(s)	72.1
CaO(s)	38.1	O_2(g)	205.2
$Ca(OH)_2$(s)	83.4	Zn(s)	41.6
Cl_2(g)	223.1	CH_4(g)	186.3
$CuSO_4$(s)	109.2	C_2H_6(g)	229.2
Fe(s)	27.3	C_2H_4(g)	219.3

标准熵 $S_m^\ominus$ 与标准生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$ 有着根本的不同:$\Delta_f H_m^\ominus$ 是以指定单质的焓值为零的相对数值,因为焓 H 的实际数值不能得到;而标准熵 $S_m^\ominus$ 的值可以求得。

化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可以在物质的标准熵 $S_m^\ominus$ 的基础上由下式求得:

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_i \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物}) \qquad (2-24)$$

$\Delta_r S_m^\ominus$ 受温度变化的影响较小,因此在一定温度范围内化学反应的标准摩尔熵变可以近似地用 298 K 时的数据代替。

4. 对过程熵变情况的估计

从对混乱度、微观状态数和熵的讨论中可以看到,在化学反应过程中,如果

从固态物质或液态物质生成气态物质，体系的混乱度变大；如果从较少的气态物质生成较多的气态物质，体系的混乱度也变大。这时体系的熵值将增加。于是，根据这些可以判断出反应过程的 $\Delta_r S>0$。

反之，由气态物质生成固态物质或液态物质的反应，或是气态物质的量减少的反应，反应过程的 $\Delta_r S<0$。这种对熵变情况的定性估计，在判断反应进行的方向时很有用处。

若反应的 $\Delta_r H<0$，且根据上述方法判断出反应的 $\Delta_r S>0$，则能够判定该反应可以进行。如反应

$$2Na_2O_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4NaOH(s) + O_2(g) \qquad \Delta_r H_m^\ominus<0$$

由于由固体、液体产生了气体，故 $\Delta_r S_m^\ominus>0$，结合 $\Delta_r H_m^\ominus<0$，由此能够判定此反应可以进行。

若知道反应的 $\Delta_r H_m^\ominus>0$，又估计出 $\Delta_r S_m^\ominus<0$，则可以判定此反应是不能进行的。如反应

$$CO(g) \longrightarrow C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta_r H_m^\ominus>0$$

由于气体物质的量在反应过程中减少，故 $\Delta_r S_m^\ominus<0$，结合 $\Delta_r H_m^\ominus>0$，由此可以判定此反应不能进行。

至于 $\Delta_r H_m^\ominus<0$ 而同时 $\Delta_r S_m^\ominus<0$ 或 $\Delta_r H_m^\ominus>0$ 而同时 $\Delta_r S_m^\ominus>0$ 的情况，反应究竟能否进行，则要通过综合考虑 H 和 S 影响的热力学函数来进一步讨论，这个热力学函数就是吉布斯自由能 G。

2.3.5 状态函数 吉布斯自由能

1. 吉布斯自由能判据

恒温恒压下的化学反应，究竟能不能进行，以什么方式进行，显然是化学热力学中的重要课题。只有在综合热力学第一定律、状态函数 H、可逆过程的功及可逆过程的热温商等知识的基础上，才能解决这一问题。

若某化学反应在恒温恒压下进行，过程中不仅有体积功 $W_{体}$ 且有非体积功 $W_{非}$，于是热力学第一定律表达式(2-3)中的 W 应写成 $W_{体}$ 与 $W_{非}$ 之和，有

$$\Delta_r U = Q + W_{体} + W_{非}$$

则

$$Q = \Delta_r U - W_{体} - W_{非} = \Delta_r U - (-p\Delta V) - W_{非}$$

故

$$Q = \Delta_r H - W_{非} \tag{2-25}$$

正如理想气体恒温膨胀过程中体系所做的功，以可逆途径的为最大，且吸热最多一样，恒温恒压下的化学反应中体系所做的功，也是以可逆途径的为最大，吸热最多，即 Q_r 最大。

故式(2-25)可以写成

$$Q_r \geqslant \Delta_r H - W_{非} \tag{2-26}$$

式中的等号只有在可逆时成立。在恒温过程中，有

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T}$$

即

$$Q_r = T\Delta S$$

故将其代入式(2-26)，得

$$T\Delta S \geqslant \Delta H - W_{非}$$

移项

$$T\Delta S - \Delta H \geqslant -W_{非}$$

即

$$-(\Delta H - T\Delta S) \geqslant -W_{非}$$

变形

$$-[(H_2 - H_1) - (T_2S_2 - T_1S_1)] \geqslant -W_{非}$$

$$-[(H_2 - T_2S_2) - (H_1 - T_1S_1)] \geqslant -W_{非} \tag{2-27}$$

因为 H, T, S 都是体系的状态函数，故 $(H-TS)$ 必然是体系的状态函数。这个状态函数用 G 表示，称为吉布斯自由能。这是一个具有加和性的物理量，其单位和功一致。于是，式(2-27)简化成

$$-(G_2 - G_1) \geqslant -W_{非}$$

$$-\Delta G \geqslant -W_{非} \tag{2-28}$$

不等式左边 $-\Delta G$ 是过程中状态函数的减少量，过程一定时它是定值；而右边 $-W_{非}$ 表示过程中体系所做的非体积功，它与途径有关。于是，式(2-28)表示了一个很重要的热力学结论：恒温恒压反应中，G 的减少量 $-\Delta G$ 是体系所做非体积功 $-W_{非}$ 的最大限度，这个最大值在可逆途径中才能得以实现；而以其他方式完成反应时，$-W_{非}$ 均小于 $-\Delta G$。

式(2-28)也表明了状态函数 G 的物理意义，即吉布斯自由能 G 是体系所具有的在恒温恒压下做非体积功的能量。

更为重要的是，式(2-28)可以作为恒温恒压下化学反应进行方向的判据，即

$-\Delta G > -W_{非}$ 反应以不可逆方式进行

$-\Delta G = -W_{非}$ 反应以可逆方式进行

$-\Delta G < -W_{非}$ 反应不能进行

若反应在恒温恒压下进行，且不做非体积功，即 $W_{非}=0$，这是本章中讨论得最多的情况，这时式(2-28)变为$-\Delta G \geqslant 0$，或写成

$$\Delta G \leqslant 0 \tag{2-29}$$

式中的等号只有在可逆时成立。

于是，恒温恒压下不做非体积功的化学反应进行方向的判据为

$\Delta G<0$ 反应以不可逆方式进行

$\Delta G=0$ 反应以可逆方式进行

$\Delta G>0$ 反应不能进行

式(2-29)判据说明，恒温恒压下体系的吉布斯自由能 G 减小的方向是不做非体积功的化学反应进行的方向。这正是热力学第二定律的一种表述形式。

从 G 的定义式 $G=H-TS$ 可以看出，状态函数 G 综合了 H 和 S 两种热力学函数的影响，所以 ΔG 可以作为化学反应方向的判据。

吉布斯自由能的符号确定为 G，是为纪念美国物理学家和化学家吉布斯(Gibbs)。吉布斯最先提出自由能概念，直到 19 世纪末，也就是吉布斯提出自由能概念 20 年后，他的这一杰出贡献才得到国际科学界的公认。

2. 标准摩尔生成吉布斯自由能

只要将化学反应的 $\Delta_r G$ 求出来，就能判断反应进行的方向。从吉布斯自由能的定义式 $G=H-TS$ 可以知道，G 的绝对数值不能求出，因此要采取定义标准生成热求算反应热时所用的方法来解决吉布斯自由能改变量的求法。

化学热力学规定，某温度下由处于标准状态的各种元素的指定单质生成 1 mol 某纯物质的吉布斯自由能改变量，叫做此温度下该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能，用符号 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 表示，其单位是 $kJ\cdot mol^{-1}$。按这种规定，处于标准状态的各种元素的指定单质的标准摩尔生成吉布斯自由能为零。

一些物质 298 K 下的标准摩尔生成吉布斯自由能数值列于表 2-4 中。书后的附录 4 中有许多物质的标准摩尔生成吉布斯自由能数据。将从表中查出的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 数据代入下式中，即可求出化学反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 值。

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{反应物}) \tag{2-30}$$

式中 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 表示化学反应的标准摩尔吉布斯自由能改变量，它是在标准状态下化学反应进行方向的判据。

例 2-7 计算过氧化氢分解反应的标准摩尔吉布斯自由能改变量。

$$H_2O_2(l) = H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

解：查表 2-4 可知

$$\Delta_f G_m^\ominus(H_2O_2,l) = -120.4\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,l) = -237.1\ kJ\cdot mol^{-1}$$

而

$$\Delta_f G_m^\ominus(O_2,g) = 0\ kJ\cdot mol^{-1}$$

由式(2-30)得

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物})$$

$$= 1\times\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,l) + \frac{1}{2}\times\Delta_f G_m^\ominus(O_2,g) - 1\times\Delta_f G_m^\ominus(H_2O_2,l)$$

将查得的数据代入，得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -237.1\ kJ\cdot mol^{-1} - (-120.4\ kJ\cdot mol^{-1}) = -116.7\ kJ\cdot mol^{-1}$$

表 2-4 一些物质的标准摩尔生成吉布斯自由能(298 K)

物质	$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	物质	$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$
$AgNO_3(s)$	-33.4	$H_2O(g)$	-228.6
$B_2O_3(s)$	-1194.3	$H_2O(l)$	-237.1
$BaCO_3(s)$	-1134.4	$H_2O_2(l)$	-120.4
$CO(g)$	-137.2	$H_2S(g)$	-33.4
$CO_2(g)$	-394.4	$KCl(s)$	-408.5
$CaCO_3(s)$	-1129.1	$MgCO_3(s)$	-1012.1
$CaO(s)$	-603.3	$NH_3(g)$	-16.4
$Ca(OH)_2(s)$	-897.5	$NO(g)$	87.6
$CuO(s)$	-129.7	$NO_2(g)$	51.3
$HBr(g)$	-53.4	$NaCl(s)$	-384.1
$HCl(g)$	-95.3	$SO_2(g)$	-300.1
$HI(g)$	1.7	$ZnO(s)$	-320.5
$HNO_3(l)$	-80.7	$CH_4(g)$	-50.5

根据吉布斯自由能 G 的定义式 $G=H-TS$，可以得到恒温恒压下化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$，$\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 三者之间的关系式：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \tag{2-31}$$

虽然 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 受温度变化的影响很小，以至于在一般温度范围内，可

以认为它们都可用 298 K 下的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 代替，但从式(2-31)可以看出，$\Delta_r G_m^\ominus$ 受温度变化的影响是不可忽略的。温度 T 的数值较小时，$\Delta_r S_m^\ominus$ 值对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响较小；温度 T 的数值较大时，$\Delta_r S_m^\ominus$ 值对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响较大。有时温度的变化甚至可以改变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的符号，使反应的方向逆转。

例 2-8 讨论温度变化对反应

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

进行方向的影响。

解：从附录 4 中查出如下数据(298 K)：

	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	-1129.1	-603.3	-394.4
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	-1207.6	-634.9	-393.5
$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	91.7	38.1	213.8

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298\ K) &= \Delta_f G_m^\ominus(CaO,s)+\Delta_f G_m^\ominus(CO_2,g)-\Delta_f G_m^\ominus(CaCO_3,s)\\ &= -603.3\ kJ\cdot mol^{-1}+(-394.4\ kJ\cdot mol^{-1})-(-1129.1\ kJ\cdot mol^{-1})\\ &= 131.4\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

由于 $\Delta_r G_m^\ominus(298\ K)>0$，故反应在常温下不能进行。

用类似的方法可以求出反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)=179.2\ kJ\cdot mol^{-1},\quad \Delta_r S_m^\ominus(298\ K)=160.2\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

当温度 T 升高到一定数值时，$T\Delta_r S_m^\ominus$ 的影响超过 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的影响，则 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可以变为负值。

由式(2-31) $$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus$$

当 $\Delta_r G_m^\ominus<0$ 时，有 $\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus<0$，则

$$T>\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}=\frac{179.2\times1000\ J\cdot mol^{-1}}{160.2\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=1119\ K$$

计算结果表明，当 $T>1119$ K 时，反应的 $\Delta_r G_m^\ominus<0$，这时反应可以进行。$CaCO_3(s)$ 在温度高于 1119 K，即高于 846 ℃ 时将分解。

例 2-8 的计算结果也说明，$\Delta_r G_m^\ominus$ 受温度变化影响相当显著，在 298 K 时，$CaCO_3$ 分解反应的 $\Delta_r G_m^\ominus=131.4\ kJ\cdot mol^{-1}$，而当温度高于 1119 K 时，$\Delta_r G_m^\ominus$ 降低至负值。

由式(2-31) $\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus$ 看出，$\Delta_r G_m^\ominus$ 综合了 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 对反应方向的影响。恒温恒压条件下：

当 $\Delta_r H_m^\ominus<0$，$\Delta_r S_m^\ominus>0$ 时，$\Delta_r G_m^\ominus<0$，反应在任何温度下都能进行；

当 $\Delta_r H_m^\ominus>0$，$\Delta_r S_m^\ominus<0$ 时，$\Delta_r G_m^\ominus>0$，反应在任何温度下都不能进行；

当 $\Delta_r H_m^\ominus>0$，$\Delta_r S_m^\ominus>0$ 时，只有 T 值大时才可能使 $\Delta_r G_m^\ominus<0$，故反应在高温时才可能进行；

而当 $\Delta_r H_m^\ominus<0$，$\Delta_r S_m^\ominus<0$ 时，只有 T 值小时才会有 $\Delta_r G_m^\ominus<0$，故反应在低温时可能进行。

到此为止所涉及的关于 ΔG 的计算，仅局限在各种物质均处于标准状态的情况，即仅计算了 $\Delta_r G_m^\ominus$。不论 $\Delta_r G_m^\ominus$(298 K)，还是其他温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus$，都没有离开标准状态。至于物质偏离标准状态时反应方向的判断，即对 $\Delta_r G_m$ 的讨论，将在第 4 章化学平衡中进行。

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 统计热力学学科分支 ▶ 温度的定义 ▶ 科学家简介——赫斯 ▶ 热力学第二定律和熵 ▶ 物理化学课程中对于化学计量数及反应进度的表述 ▶ 从热力学到化学热力学 ▶ 科学家简介——吉布斯 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容

总结与思考题

2-1　正确理解下列热力学概念，并举例加以说明。

体系、环境、界面、宇宙、敞开体系、封闭体系、孤立体系，状态、状态函数、量度性质、强度性质、过程、途径、恒温过程、恒压过程、恒容过程。

2-2　在热力学上，对于热和功的正与负是怎样规定的？定义化学反应的热效应时，为什么要强调“生成物与反应物的温度相同”？

2-3　如何推导 Q_p 与 Q_V 的关系式？一个过程的 Q_p 与 Q_V 在什么情况下相等、近似相等、相差不大？

2-4　如何理解反应进度概念？Q_p，Q_V，$\Delta_r H$，$\Delta_r U$，$\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 的单位分别是什么？

2-5　书写热化学方程式时，为什么要标明物质的状态、晶形？化学计量数如何影响反应热效应的数值？

2-6　热力学上是怎样定义物质的标准状态的？物质的标准摩尔生成热、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准熵分别是怎样定义的？其单位分别是什么？

2-7　如何理解热力学上的可逆途径的意义？

习题

2-1　某理想气体，经过恒压冷却、恒温膨胀、恒容升温后回到初始状态，过程中体系做功 15 kJ，试求此过程的 Q 和 ΔU。

2-2　在 300 K 时，1.0 mol 理想气体反抗 100.0 kPa 恒外压，从 1.0 dm^3 膨胀到 10.0 dm^3，试计算此过程体系吸收的热量。

2-3　在 100 ℃，100.0 kPa 条件下 2 mol 水完全变成水蒸气，过程中体系吸收热量 88.0 kJ。若水蒸气可视为理想气体，且液体水的体积可以忽略，试计算此过程的热力学能的改变量。

2-4　经过计算，将下列反应的反应进度 ξ 值按从小到大次序排列。

① $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$　　置换出 100 g 金属 Cu

② $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$　　生成 200 g AgCl 沉淀

③ $3H_2 + N_2 = 2NH_3$　　消耗 35 g N_2

④ $\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 = NH_3$　　消耗 20 g N_2

⑤ $C(石墨) + O_2(g) = CO_2(g)$　　$\Delta_r H_m = -393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$
放出 500 kJ 热量

⑥ $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$　　$\Delta_r H_m = -285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$
放出 400 kJ 热量

2-5　油酸甘油酯在人体中代谢时发生如下反应：

$$C_{57}H_{104}O_6(s) + 80O_2(g) = 57CO_2(g) + 52H_2O\ (l)$$

$\Delta_r H_m^{\ominus} = -3.35\times10^4\ kJ\cdot mol^{-1}$，试计算消耗 1 kg 这种脂肪时，反应进度是多少？将释放多少热量？

2-6　已知反应　$CaC_2(s) + 2H_2O(l) = Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$
在 298 K 时 $\Delta_r U_m^{\ominus} = -128.0\ kJ\cdot mol^{-1}$，试计算 298 K 时的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

2-7　试根据已知反应的热力学数据：

① $2C(石墨) + O_2(g) = 2CO(g)$　　$\Delta_r H_m^{\ominus}(1) = -221.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

② $C(石墨) + O_2(g) = CO_2(g)$　　$\Delta_r H_m^{\ominus}(2) = -393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

③ $2CH_3OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 4H_2O(l)$　　$\Delta_r H_m^{\ominus}(3) = -1452.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

④ $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$　　$\Delta_r H_m^{\ominus}(4) = -571.6\ kJ\cdot mol^{-1}$

计算反应 $CO(g) + 2H_2(g) \xlongequal{催化剂} CH_3OH(l)$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

2-8　已知：

① $C_3H_8(g) + 5O_2(g) = 3CO_2(g) + 4H_2O\ (l)$　　$\Delta_r H_m^{\ominus}(1) = -2220\ kJ\cdot mol^{-1}$

② $2H_2O(l) \Longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus(2) = 572.0\ kJ \cdot mol^{-1}$

③ $3C(s) + 4H_2(g) \Longrightarrow C_3H_8(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus(3) = -104.5\ kJ \cdot mol^{-1}$

试求 $CO_2(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$。

2-9 已知：

① $2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \Longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$ $\Delta_r G_m^\ominus(1) = -142.0\ kJ \cdot mol^{-1}$

② $Cl_2 + 2Fe^{2+} \Longrightarrow 2Cl^- + 2Fe^{3+}$ $\Delta_r G_m^\ominus(2) = -113.6\ kJ \cdot mol^{-1}$

试求反应 $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \Longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

2-10 已知丙烯 $C_3H_6(g)$的标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus = -2058.0\ kJ \cdot mol^{-1}$，试求恒容反应

$$C_3H_6(g) + \frac{9}{2}O_2(g) \Longrightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

的热效应。

2-11 已知某弹式热量计与其内容物总的热容为 $4.633\ kJ \cdot K^{-1}$，在其中完全燃烧0.103 g 甲苯 $C_7H_8(l)$使热量计升温 0.944 K，试求下面恒容反应的热效应 $\Delta_r U_m$。

$$C_7H_8(l) + 9O_2(g) \Longrightarrow 7CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

2-12 在某弹式热量计中完全燃烧 0.30 mol $H_2(g)$ 生成 H_2O (l)，热量计中的水温升高 5.212 K；将 2.345 g 正癸烷 $C_{10}H_{22}(l)$完全燃烧，使热量计中的水温升高 6.862 K。已知$H_2O(l)$的标准摩尔生成热为$-285.8\ kJ \cdot mol^{-1}$，试求正癸烷的燃烧热。

2-13 1 g 乙炔 $C_2H_2(g)$ 在 298 K 的恒容条件下完全燃烧放出的热量为 50.1 kJ，求该温度下 $C_2H_2(g)$的标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$。已知 $H_2(g)$和 C(石墨) 的标准摩尔燃烧热分别为 $-286\ kJ \cdot mol^{-1}$和 $-394\ kJ \cdot mol^{-1}$，试求 $C_2H_2(g)$ 的标准摩尔生成热。

2-14 (1) 查生成热数据表，求苯酚(C_6H_5OH,s)的燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$；

(2) 查燃烧热数据表，求下面反应的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$。

$$C_2H_5OH(l) + CH_3COOH(l) \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

2-15 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(NH_3, g) = -45.9\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^\ominus(H_2N—NH_2, g) = 95.4\ kJ \cdot mol^{-1}$，$E(H—H) = 436\ kJ \cdot mol^{-1}$，$E(N—H) = 391\ kJ \cdot mol^{-1}$，试求 $E(N—N)$。

2-16 试查表计算下列各反应 298 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$，$\Delta_r S_m^\ominus$和 $\Delta_r G_m^\ominus$；并求算反应(5) 在 900 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

(1) $4HI(g) + O_2(g) \Longrightarrow 2I_2(s) + 2H_2O(l)$

(2) $MgSO_4(s) \Longrightarrow MgO(s) + SO_3(g)$

(3) $NH_4NO_3(s) \Longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(l)$

(4) $2H_3BO_3(s) \Longrightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(l)$

(5) $CO(g) + Cl_2(g) \Longrightarrow COCl_2(g)$

2-17 利用下列热力学数据计算反应

$$CuS(s) + H_2(g) \Longrightarrow Cu(s) + H_2S(g)$$

可以发生的最低温度。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
$CuS(s)$	-53.1	66.5
$H_2(g)$	0	130.7
$H_2S(g)$	-20.6	205.8
$Cu(s)$	0	33.2

2-18　根据下列热力学数据：

物质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
$NH_4Cl(s)$	-314.4	94.6
$NH_4^+(aq)$	-133.3	111.2
$Cl^-(aq)$	-167.1	56.6

(1) 计算氯化铵溶解过程 $NH_4Cl(s) = NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$ 的热效应；

(2) 进一步解释氯化铵易溶于水的原因。

2-19　用 $CaO(s)$ 吸收高炉废气中的 SO_3 气体，其反应方程式为

$$CaO(s) + SO_3(g) = CaSO_4(s)$$

根据下列热力学数据计算该反应 373 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$，以说明反应进行的可能性；并计算反应逆转的温度，进一步说明应用此反应防止 SO_3 污染环境的合理性。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
$CaSO_4(s)$	-1434.5	106.5
$CaO(s)$	-634.9	38.1
$SO_3(g)$	-395.7	256.8

2-20　冶炼金属锌单质可通过以下三种方法：

① $2ZnO(s) = 2Zn(s) + O_2(g)$

② $ZnO(s) + C(s) = Zn(s) + CO(g)$

③ $ZnO(s) + H_2(g) = Zn(s) + H_2O(g)$

根据以下热力学数据，判断上述三种方法的可行性。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
$Zn(s)$	0	41.6
$O_2(g)$	0	205.2
$H_2(g)$	0	130.7
$C(s)$	0	5.7
$CO(g)$	-110.5	197.7
$H_2O(g)$	-241.8	188.8
$ZnO(s)$	-350.5	43.7

2-21 通过查热力学数据表，估算常压下单质溴 $Br_2(l)$ 的沸点。

2-22 已知晶体碘 $I_2(s)$ 和碘蒸气 $I_2(g)$ 的 $S_m^\ominus$ 分别为 116.1 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ 和 260.7 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，碘蒸气的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 62.4 $kJ\cdot mol^{-1}$，试计算晶体碘的正常升华温度。

2-23 在 1.013×10^5 Pa，373 K 下，18 g $H_2O(l)$ 汽化成 $H_2O(g)$，吸热 40.58 kJ，试计算该过程的 ΔU 和 ΔS。

2-24 反应 $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$ 在氢能源的利用中具有重要的意义。根据下列热力学数据计算 1000 K，标准状态下，每克氢气最多可做多少非体积功？

物质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
$H_2(g)$	0	130.7
$O_2(g)$	0	205.2
$H_2O(g)$	−241.8	188.8

2-25 已知 $A(g) + B(s) = C(g) + D(s)$ $\qquad \Delta_r H^\ominus = -52.99$ kJ

298 K，100 kPa 下发生反应，体系做了最大功并放热 1.49 kJ，试求反应过程的 $Q, W, \Delta_r U, \Delta_r S$ 和 $\Delta_r G$。

第 2 章习题参考答案

3 化学反应速率

目　录

3.1　反应速率的定义 …… 90
　3.1.1　平均反应速率 …… 90
　3.1.2　瞬时反应速率 …… 92
3.2　反应速率与反应物浓度的关系 …… 94
　3.2.1　速率方程 …… 95
　3.2.2　反应级数 …… 96
　3.2.3　速率常数 …… 97
3.3　反应机理 …… 98
　3.3.1　基元反应 …… 98
　3.3.2　反应机理的探讨 …… 99
3.4　反应物浓度与时间的关系 …… 101
　3.4.1　零级反应 …… 101
　3.4.2　一级反应、二级反应和三级反应 …… 102
3.5　反应速率理论简介 …… 104
　3.5.1　碰撞理论 …… 104
　3.5.2　过渡态理论 …… 106
3.6　温度对化学反应速率的影响 …… 108
3.7　催化剂与催化反应简介 …… 112
拓展学习资源 …… 115
总结与思考题 …… 115
习题 …… 116

第 3 章

化学反应速率

研究化学反应进行方向和进行程度的化学热力学,不涉及反应时间问题,因此它不能表示化学反应进行的快慢,即化学反应速率的大小。下面的化学反应

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xlongequal{\quad} H_2O(l) \qquad \Delta_r G_m^{\ominus} = -237.1\ kJ \cdot mol^{-1}$$

其 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 远小于零,反应进行趋势相当大。但因其反应速率太小,将反应物 H_2 和 O_2 放在一起,常温下长时间看不到有生成物 H_2O 生成。可见,化学热力学数据只能说明化学反应进行的可能性,而化学反应速率属于反应的现实性问题,研究反应现实性的分支学科为化学动力学。

3.1 反应速率的定义

化学反应速率是指在一定条件下反应物转变为生成物的速率。化学反应速率经常用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。反应速率的 SI 单位为 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$,而常用的反应速率单位有 $mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$,$mol \cdot dm^{-3} \cdot min^{-1}$ 和 $mol \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}$。

3.1.1 平均反应速率

下面以乙酸乙酯的皂化反应

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \xlongequal{\quad} CH_3COO^- + CH_3CH_2OH$$

为例进行讨论。

表 3-1 给出了不同时间 OH^- 浓度的测定值。从 t_1 到 t_2 的时间间隔用 $\Delta t = t_2 - t_1$ 表示,t_1,t_2 时的浓度分别用 $c_1(OH^-)$ 和 $c_2(OH^-)$ 表示,则浓度改变量 $\Delta c(OH^-) = c_2(OH^-) - c_1(OH^-)$。在时间间隔 Δt 内,用单位时间内反应物 OH^- 浓度的减少来表示平均反应速率 $\bar{v}$,则有

$$\bar{v}(OH^-) = -\frac{c_2(OH^-) - c_1(OH^-)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c(OH^-)}{\Delta t} \tag{3-1}$$

式中的负号是为了使反应速率保持正值。

利用式(3-1)计算的不同时间间隔内的平均反应速率列于表 3-1 的最后一列。从数据中看出，不同时间间隔内，反应的平均速率不同。

表 3-1　$CH_3COOC_2H_5$ 在 NaOH 溶液中的平均反应速率(298 K)

时间 t / min	时间间隔 Δt / min	$c(OH^-)$ / $mol\cdot dm^{-3}$	$-\Delta c(OH^-)$ / $mol\cdot dm^{-3}$	平均反应速率 $\bar{v}$ / $mol\cdot dm^{-3}\cdot min^{-1}$
0	0	0.010	—	—
3	3	0.0074	0.0026	8.7×10^{-4}
5	2	0.0063	0.0011	5.5×10^{-4}
7	2	0.0055	0.0008	4.0×10^{-4}
10	3	0.0046	0.0009	3.0×10^{-4}
15	5	0.0036	0.0010	2.0×10^{-4}
21	6	0.0029	0.0007	1.2×10^{-4}
25	4	0.0025	0.0004	1.0×10^{-4}

又如，N_2O_5 在四氯化碳溶液中按下面反应方程式分解：

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

用单位时间内反应物 N_2O_5 浓度的减少来表示的平均反应速率 $\bar{v}$ 为

$$\bar{v}(N_2O_5) = -\frac{c_2(N_2O_5) - c_1(N_2O_5)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c(N_2O_5)}{\Delta t} \tag{3-2}$$

在同一时间间隔内，其反应速率也可以用生成物 NO_2 或 O_2 浓度的改变来表示：

$$\bar{v}(NO_2) = \frac{\Delta c(NO_2)}{\Delta t} \tag{3-3}$$

$$\bar{v}(O_2) = \frac{\Delta c(O_2)}{\Delta t} \tag{3-4}$$

式(3-3)和式(3-4)中没有式(3-2)和式(3-1)中的负号，因为这是用单位时间内生成物浓度的增量 $\Delta c(NO_2)$ 和 $\Delta c(O_2)$ 表示的反应速率，肯定是正值。

在同一时间间隔内，用式(3-2)、式(3-3)和式(3-4)表示的反应速率，其数值是不一样的。若在某一时间间隔内用式(3-2)算得

$$\bar{v}(N_2O_5) = 1.5\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$$

则在同一时间间隔内用式(3-3)和式(3-4)算得

$$\bar{v}(NO_2) = 3.0\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$$

$$\bar{v}(O_2) = 0.75\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$$

这 3 个数值虽不相等，但它们反映的问题的实质却是一致的，因此这 3 个数值必定有内在的联系。这种联系可以从反应方程式化学计量数的关系中找到。有两个 N_2O_5 分子消耗掉，必有 4 个 NO_2 分子和一个 O_2 分子生成。故有

$$-\frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta c(N_2O_5)}{\Delta t} = \frac{1}{4}\cdot\frac{\Delta c(NO_2)}{\Delta t} = \frac{1}{1}\cdot\frac{\Delta c(O_2)}{\Delta t}$$

或

$$\frac{1}{2}\bar{v}(N_2O_5) = \frac{1}{4}\bar{v}(NO_2) = \frac{1}{1}\bar{v}(O_2)$$

对于一般的化学反应 $a\ A + b\ B = g\ G + h\ H$，则有

$$-\frac{1}{a}\cdot\frac{\Delta c(A)}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\cdot\frac{\Delta c(B)}{\Delta t} = \frac{1}{g}\cdot\frac{\Delta c(G)}{\Delta t} = \frac{1}{h}\cdot\frac{\Delta c(H)}{\Delta t}$$

或

$$\frac{1}{a}\bar{v}(A) = \frac{1}{b}\bar{v}(B) = \frac{1}{g}\bar{v}(G) = \frac{1}{h}\bar{v}(H) \qquad (3-5)$$

原则上，用任何一种反应物或生成物的浓度变化均可表示化学反应速率，但经常采用其浓度变化易于测量的那种物质来进行研究。

3.1.2 瞬时反应速率

以上涉及的反应速率都是某一时间间隔内的平均反应速率。时间间隔越小，越能反映出间隔内某一时刻的反应速率。某一时刻的化学反应速率称为瞬时反应速率。下面用作图的方法求出某一时刻的瞬时反应速率，同时对瞬时反应速率的定义、瞬时反应速率与平均反应速率之间的联系做进一步的探讨。

利用表 3-1 中第 3 列数据对第 1 列数据作图，即反应物的浓度对时间作图，见图 3-1。图中曲线的割线 *AB* 的斜率，表示时间间隔 $\Delta t = t_B - t_A$ 内反应的平均速率 $\bar{v}$，而曲线在 *C* 点的切线的斜率，则表示该时间间隔内某时刻 t_C 时的瞬时反应速率。瞬时反应速率用 v 表示，这里是以 OH^- 的消耗速率表示的，写成 $v(OH^-)$。图 3-1 中的三角形 *DEF*，其 *DF* 边即属于切线的一部分。该切线的斜

率 k 表示 $v(OH^-)$，故有

$$v(OH^-)=\frac{DE}{EF}$$

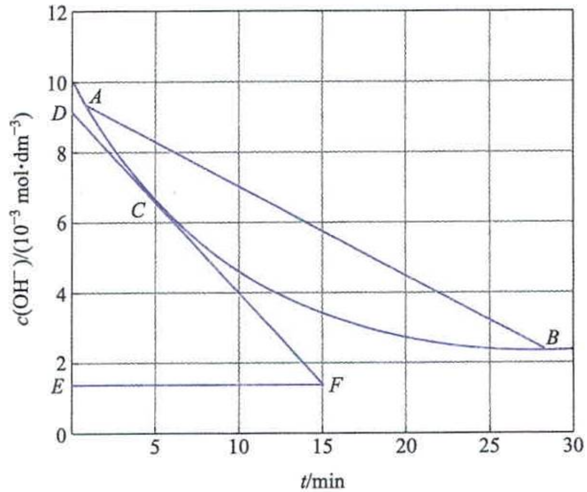


图 3-1 用作图法求瞬时反应速率

当 A，B 两点沿曲线分别向 C 点靠近，即时间间隔 $\Delta t=t_B-t_A$ 越来越小时，割线 AB 越来越接近切线，割线的斜率 $\left[-\dfrac{\Delta c(OH^-)}{\Delta t}\right]$ 越来越接近切线的斜率，当 $\Delta t\to 0$ 时，割线变为切线，割线的斜率则变为切线的斜率。因此，瞬时反应速率 $v(OH^-)$ 可以作为平均反应速率 $\bar{v}(OH^-)$ 的极限。用数学方法表达瞬时反应速率的定义式，则有

$$v(OH^-)=\lim_{\Delta t\to 0}\left[-\frac{\Delta c(OH^-)}{\Delta t}\right] \tag{3-6}$$

式(3-6)表明，某时刻的瞬时反应速率 $v(OH^-)$ 等于在包含该时刻于其中的无限小的时间间隔 Δt 内反应物无限小的减少量 $-\Delta c(OH^-)$ 与该无限小的时间间隔 Δt 之比。

若用 dt 表示式(3-6)中 Δt 趋于零的极限形式，用 $dc(OH^-)$ 表示 $\Delta c(OH^-)$ 趋于零的极限形式，则式(3-6)可以写成

$$v(OH^-)=-\frac{dc(OH^-)}{dt} \tag{3-7}$$

式(3-7)即为瞬时反应速率的微分表示。

在所有时刻的瞬时反应速率中，起始反应速率 v_0 极为重要，因为起始浓度不受生成物或中间体的干扰，是最易得到的数据，因此，以后在研究反应速率与浓度的关系时，经常用到起始反应速率。

与平均反应速率一样，在同一时间，用不同物质浓度的改变来表示的瞬时反应速率，其数值是不相同的。且对于一般的化学反应

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \xlongequal{} g\,\mathrm{G} + h\,\mathrm{H}$$

有

$$\frac{1}{a}v(\mathrm{A}) = \frac{1}{b}v(\mathrm{B}) = \frac{1}{g}v(\mathrm{G}) = \frac{1}{h}v(\mathrm{H}) \qquad (3-8)$$

3.2　反应速率与反应物浓度的关系

大量实验事实表明，在一定温度下，增加反应物的浓度可以增大反应速率。分析表 3-1 的数据，不仅可以看出不同时间间隔内平均反应速率不相同，而且可以发现随着反应时间的推移，在反应物 OH^- 的浓度不断降低的同时，反应的平均反应速率在减小。瞬时反应速率也是如此，图 3-2 可以说明这个问题。观察 0 min，5 min，10 min，15 min 时的各条切线，可以看出它们的斜率所代表的瞬时反应速率依次减小。

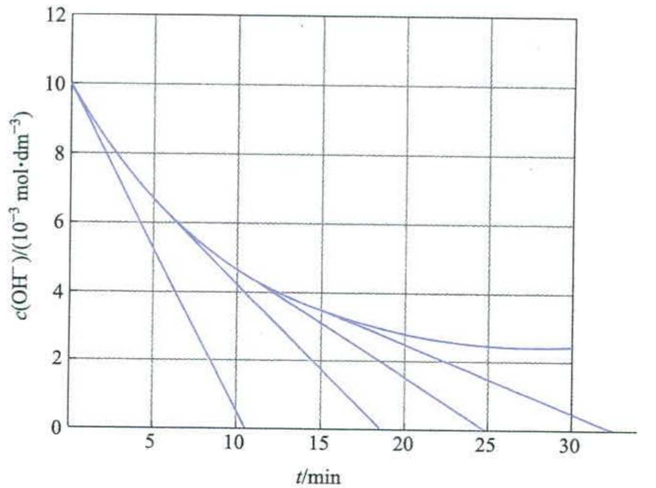


图 3-2　瞬时反应速率的变化规律

3.2.1 速率方程

经验表明,对于反应

$$a\,A + b\,B = g\,G + h\,H$$

某一时刻的瞬时反应速率 v 与反应物浓度之间经常具有如下关系:

$$v = k[c(A)]^m[c(B)]^n \tag{3-9}$$

式中 k 称为速率常数,m,n 分别为反应物 A,B 浓度的幂指数,k,m 和 n 均可由实验测得。式(3-9)称为反应的速率方程。

例 3-1 根据如下实验数据,建立反应

$$2H_2 + 2NO = 2H_2O + N_2$$

的速率方程。

实验编号	起始浓度 $c/(mol\cdot dm^{-3})$		生成 N_2 的起始反应速率
	NO	H_2	$v/(mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1})$
①	6.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	3.19×10^{-3}
②	6.00×10^{-3}	2.00×10^{-3}	6.36×10^{-3}
③	6.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	9.56×10^{-3}
④	1.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	0.48×10^{-3}
⑤	2.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	1.92×10^{-3}
⑥	3.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	4.30×10^{-3}

解:对比实验①,②,③,可以发现,当 $c(NO)$ 保持一定时,$c(H_2)$ 扩大两倍或 3 倍,则反应速率相应扩大两倍或 3 倍。这说明反应速率 v 和 $c(H_2)$ 成正比,即

$$v \propto c(H_2)$$

对比实验④,⑤,⑥,可以发现,当 $c(H_2)$ 保持一定时,$c(NO)$ 扩大两倍或 3 倍,则反应速率相应扩大 4 倍或 9 倍。这说明反应速率 v 和 $[c(NO)]^2$ 成正比,即

$$v \propto [c(NO)]^2$$

同时考虑 $c(H_2)$ 和 $c(NO)$ 对反应速率 v 的影响,得

$$v \propto c(H_2)[c(NO)]^2$$

利用速率常数 k 建立等式

$$v = k\,c(H_2)[c(NO)]^2$$

利用给出的数据,可以求出速率常数 k。由速率方程

$$v = k\,c(H_2)[c(NO)]^2$$

得 $k=\frac{v}{c(H_2)[c(NO)]^2}$，将实验①的数据代入式中，有

$$k=\frac{3.19\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}{1.00\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}\times(6.00\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3})^2}$$
$$=8.86\times10^4\ dm^6\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$$

在恒温下，速率常数 k 不因反应物浓度的改变而变化。因此，应用速率方程可以求出在该温度下任何浓度时的反应速率。

3.2.2 反应级数

某化学反应

$$a\ A + b\ B = g\ G + h\ H$$

若其速率方程的形式为

$$v=k[c(A)]^m[c(B)]^n$$

则该反应的反应级数为 $m+n$，即速率方程中幂指数之和，或者说该反应为 $m+n$ 级反应。反应级数也可以针对某反应物而言，例如上述反应对反应物 A 是 m 级反应，对反应物 B 是 n 级反应。总之，反应级数体现的是反应速率与反应物浓度的多少次幂成正比。

例 3-1 中讨论的化学反应

$$2H_2 + 2NO = 2H_2O + N_2$$

其速率方程为

$$v=k\ c(H_2)[c(NO)]^2$$

所以该反应是三级反应，或者说该反应的反应级数为 3。该反应对于 H_2 是 1 级的，对于 NO 是 2 级的。

反应级数可以为零，也可以为分数。例如，反应

$$2Na(s) + 2H_2O(l) = 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

其速率方程为

$$v=k$$

这是一个零级反应。零级反应的反应速率与反应物浓度的 0 次幂成正比，或者说其反应速率与反应物浓度无关。

又如，反应

$$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$$

其速率方程为

$$v=k\ c(H_2)[c(Cl_2)]^{\frac{1}{2}}$$

这是 $1\frac{1}{2}$ 级反应。该反应对于 H_2 是 1 级的，对于 Cl_2 是 $\frac{1}{2}$ 级的。

有的反应，其速率方程较复杂，不属于 $v=k[c(\mathrm{A})]^m[c(\mathrm{B})]^n$ 形式。例如，反应

$$H_2(g) + Br_2(g) \xlongequal{\quad} 2HBr(g)$$

其速率方程为

$$v(H_2)=\frac{k\,c(H_2)[c(Br_2)]^{\frac{1}{2}}}{1+k'\dfrac{c(HBr)}{c(Br_2)}}$$

对于这样的反应则不好谈反应级数。

3.2.3　速率常数

速率常数 k 是在给定温度下，各种反应物浓度皆为 1 $mol \cdot dm^{-3}$ 时的反应速率，因此有时也称为比速常数。在相同的浓度条件下，可用速率常数的大小来比较化学反应的反应速率。

反应速率与反应物浓度的一定方次的幂成正比，其比例系数就是速率常数。

速率常数是温度的函数，同一反应，温度不同，速率常数将有不同的数值。

用不同物质的浓度变化来表示反应速率时，速率方程中速率常数的数值经常是不同的，这与物质的化学计量数有关。例如，在反应

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \xlongequal{\quad} g\,\mathrm{G} + h\,\mathrm{H}$$

中，用 A，B，G 或 H 物质的浓度变化来表示反应速率时，分别有下列速率方程：

$$v(\mathrm{A})=k_{\mathrm{A}}[c(\mathrm{A})]^m[c(\mathrm{B})]^n$$
$$v(\mathrm{B})=k_{\mathrm{B}}[c(\mathrm{A})]^m[c(\mathrm{B})]^n$$
$$v(\mathrm{G})=k_{\mathrm{G}}[c(\mathrm{A})]^m[c(\mathrm{B})]^n$$
$$v(\mathrm{H})=k_{\mathrm{H}}[c(\mathrm{A})]^m[c(\mathrm{B})]^n$$

将 $v(\mathrm{A})$，$v(\mathrm{B})$，$v(\mathrm{G})$ 和 $v(\mathrm{H})$ 代入式(3-8)

$$\frac{1}{a}v(\mathrm{A})=\frac{1}{b}v(\mathrm{B})=\frac{1}{g}v(\mathrm{G})=\frac{1}{h}v(\mathrm{H})$$

可得

$$\frac{1}{a}k_{\mathrm{A}}=\frac{1}{b}k_{\mathrm{B}}=\frac{1}{g}k_{\mathrm{G}}=\frac{1}{h}k_{\mathrm{H}}$$

即不同的速率常数之比等于反应方程式中各物质的化学计量数之比。

如果反应速率是以 $mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$ 为单位的，则速率方程中速率常数与各反

应物浓度的一定方次的幂的乘积的单位必将是 $mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$。于是，速率常数的单位与反应级数有关，一级反应的速率常数的单位为 s^{-1}；二级反应的速率常数的单位为 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$；而 n 级反应的速率常数的单位是 $dm^{3(n-1)} \cdot mol^{-(n-1)} \cdot s^{-1}$。因此，由给出的反应速率常数的单位可以判断出反应的级数。

3.3 反应机理

以上有关化学反应动力学的研究，平均反应速率、瞬时反应速率、反应级数等均属于宏观的研究。人们也十分关心化学反应的微观过程——反应是怎样开始的，经历怎样的具体步骤，这就是反应机理。

3.3.1 基元反应

基元反应是指反应物分子一步直接转化为产物的反应。例如：

$$NO_2 + CO \xlongequal{\quad} NO + CO_2$$

就是基元反应。

在反应中，反应物 NO_2 分子和 CO 分子经过一次碰撞就转变成为产物 NO 分子和 CO_2 分子。基元反应是动力学研究中的最简单的反应，因为反应过程中没有任何中间产物。

许多化学反应，尽管其反应方程式很简单，却不是基元反应，而是经由两个或多个步骤完成的复杂反应。例如，很熟悉的反应

$$H_2(g) + I_2(g) \xlongequal{\quad} 2HI(g)$$

长期以来人们一直认为它是基元反应。近年来，无论从实验上或理论上都证明，它并不是一步完成的基元反应，其反应历程可能是如下两步基元反应：

① $I_2 \rightleftharpoons I + I$ （快）

② $H_2 + 2I \xlongequal{\quad} 2HI$ （慢）

研究复杂反应的反应机理，就是要弄清楚它的基元步骤。

基元反应或复杂反应的基元步骤中，发生反应所需要的粒子（分子、原子、离子或自由基）的数目一般称为反应的分子数。反应的分子数只能对基元反应或复杂反应的基元步骤而言，对于非基元反应不能谈反应的分子数。既不能认为反应方程式中反应物的化学计量数之和就是反应的分子数，也不能认为速率方程中反应物浓度的幂指数之和就是反应的分子数。反应的分子数是一个微观概念，要将其与反应级数这个宏观概念相区别。

基元反应或复杂反应的基元步骤有单分子反应，如 SO_2Cl_2 的分解反应

$$SO_2Cl_2 \xlongequal{\quad} SO_2 + Cl_2$$

有需要两个粒子碰撞而发生反应的双分子反应，如 NO_2 的分解反应

$$2NO_2 = 2NO + O_2$$

也有三个粒子碰撞才发生反应的三分子反应，如反应

$$H_2 + 2I = 2HI$$

三分子反应为数不多，四个粒子或更多个粒子碰撞而发生的反应尚未发现。可以想象，多个粒子要在同一时间到达同一位置，并各自具备适当的取向和足够的能量是相当困难的。

对于基元反应

$$a\,A + b\,B = g\,G + h\,H$$

其速率方程可写为

$$v = k[c(A)]^a[c(B)]^b \tag{3-10}$$

这种关系可以表述为，基元反应的化学反应速率与反应物浓度以其化学计量数为指数的幂的连乘积成正比。基元反应的这种规律称为质量作用定律。

3.3.2 反应机理的探讨

测定反应级数，确定反应的速率方程，对于探讨反应的微观机制很有帮助。运用现代检测手段并结合量子力学的理论计算，同时采取一些适当的假设，人们在研究反应机理的工作中不断取得进展。

前面提到的反应

$$2H_2 + 2NO = 2H_2O + N_2$$

实验测得其速率方程为

$$v = kc(H_2)[c(NO)]^2$$

这说明该反应不是一个基元反应，因为按基元反应写出的质量作用定律表示式与实测得到的速率方程不一致。必须指出的是，即使由实验测得的反应级数与反应式中反应物化学计量数之和相等，也不能确定该反应就是基元反应。例如，下面的反应

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \tag{3-11}$$

实验测得其速率方程为

$$v = k[c(NO)]^2c(O_2) \tag{3-12}$$

但反应过程有中间产物 N_2O_2 生成，这一实验现象表明，它并不是一步完成的基元反应，于是提出它的反应历程可能经过如下基元步骤的建议：

① $2NO \xlongequal{} N_2O_2$　　（快）

② $N_2O_2 \xlongequal{} 2NO$　　（快）

③ $N_2O_2+O_2 \xlongequal{} 2NO_2$　　（慢）

这种机理的特点是，第一步反应的产物 N_2O_2 是第二步、第三步的反应物。这就决定了最慢的反应步骤③是控制反应速率的步骤。该机理的研究首先进行了速控步假设，即认为基元步骤③的速率即为总反应的速率，故有

$$v=k_3c(N_2O_2)c(O_2) \tag{3-13}$$

现在的问题是，速率方程(3-13)中的 N_2O_2 属于反应的中间产物，而不是反应式(3-11)中的反应物。将 $c(N_2O_2)$ 变换成反应式(3-11)中反应物的浓度，可以采用平衡假设法进行处理。

因为步骤③的速率慢，致使可逆快反应①和②始终保持着正、逆反应速率相等的平衡状态，故有

$$v_1=v_2$$

由于①和②均为基元步骤，故有

$$k_1[c(NO)]^2=k_2\,c(N_2O_2)$$

$$c(N_2O_2)=\frac{k_1}{k_2}[c(NO)]^2 \tag{3-14}$$

将式(3-14)代入速控步的速率方程(3-13)中，得到

$$v=\frac{k_3k_1}{k_2}[c(NO)]^2\,c(O_2)$$

令 $k=\dfrac{k_3k_1}{k_2}$，可得到反应

$$2NO+O_2 \xlongequal{} 2NO_2$$

的速率方程

$$v=k[c(NO)]^2\,c(O_2)$$

它与式(3-12)完全相同。所以尽管有时由实验测得的速率方程，与按基元反应的质量作用定律写出的速率方程完全一致，也不能认为这种反应肯定是基元反应。

将式(3-13)中 $c(N_2O_2)$ 变换成反应式(3-11)中反应物的浓度，也可以采用

稳态近似法进行处理。

快步骤①生成中间产物 N_2O_2，快步骤②消耗中间产物 N_2O_2，两个快反应在慢步骤③之前不断地进行，因此可以近似地认为 $c(N_2O_2)$ 是稳定不变的。这就是稳态近似法的基本思想。于是有

$$v(N_2O_2)=k_1[c(NO)]^2-k_2c(N_2O_2)=0 \tag{3-15}$$

则
$$c(N_2O_2)=\frac{k_1}{k_2}[c(NO)]^2$$

这就是式(3-14)。下面的处理是将式(3-14)代入速控步的速率方程(3-13)中，最后得到与平衡假设法一致的结果，推导出速率方程

$$v=k[c(NO)]^2c(O_2)$$

3.4 反应物浓度与时间的关系

反应速率与反应物浓度的关系，显然是人们关心的动力学问题。而反应物和生成物浓度与反应时间的关系，也一定是研究化学动力学的人们所关心的重要问题。因为人们希望知道某生成物浓度达到一定数值所需要的时间，也希望清楚反应进行到某一时间，体系中还存在多少反应物。反应物浓度与反应时间的关系对于级数不同的反应是不相同的，下面分别加以讨论。

3.4.1 零级反应

氨气在催化剂金属钨的表面发生分解：

$$2NH_3 \xlongequal{} N_2+3H_2$$

该反应为典型的零级反应。下面的速率方程：

$$v(A)=k \quad 或 \quad -\frac{dc(A)}{dt}=k$$

为零级反应速率方程的微分表达式，式中 A 为反应物 NH_3。

由于反应速率不是浓度的函数，所以可以用初等数学的方法推导出反应物浓度与反应时间的关系，即

$$c(A)=c_0(A)-kt \tag{3-16}$$

该式称为零级反应速率方程的积分表达式。式中 t 为反应时间，k 为速率常数，$c(A)$ 为 t 时刻的浓度，$c_0(A)$ 为初始浓度。

反应速率方程的积分表达式揭示了反应物浓度与反应时间的关系。

反应物消耗一半所需的时间，是研究化学反应的重要参数，在化学动力学中称为半衰期，用 $t_{1/2}$ 表示。对于零级反应，当 $c(A)=\frac{1}{2}c_0(A)$ 时，有

$$t_{1/2}=\frac{c_0(A)}{2k} \tag{3-17}$$

这就是零级反应的半衰期公式。半衰期 $t_{1/2}$ 与速率常数 k 有关，也与反应物的初始浓度 $c_0(A)$ 有关。

3.4.2 一级反应、二级反应和三级反应

以反应

$$N_2O_5 = N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

为例对一级反应进行讨论。该一级反应速率方程的微分表达式为

$$-\frac{dc}{dt} = kc \tag{3-18}$$

式中 c 为反应物 N_2O_5 的浓度，反应速率与反应物浓度 c 的一次方成正比。

由式(3-18)经积分运算，得

$$\lg c = \lg c_0 - \frac{k}{2.303}t \tag{3-19}$$

式(3-19)是一级反应速率方程的积分表达式，它表达了一级反应中反应物浓度 c 与反应时间 t 之间的关系。

例 3-2 蔗糖的水解反应

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖}) + C_6H_{12}O_6(\text{果糖})$$

其浓度与时间的关系符合一级反应的特征。某温度下，起始浓度 $c_0=0.5\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的蔗糖溶液在稀盐酸催化下发生水解反应。已知速率常数 $k=5.32\times10^{-3}\ \text{min}^{-1}$，试求：

(1) 300 min 时，溶液中蔗糖的浓度；

(2) 蔗糖水解一半所需的时间。

解：(1) 由一级反应速率方程的积分表达式(3-19)

$$\lg c=\lg c_0 - \frac{k}{2.303}t$$

得

$$\lg\frac{c}{c_0}=-\frac{k}{2.303}t$$

将题设的数据代入，得

$$\lg\frac{c}{c_0}=-\frac{5.32\times10^{-3}\ \text{min}^{-1}}{2.303}\times 300\ \text{min}$$

所以 $$\lg\frac{c}{c_0}=-0.693,\quad \frac{c}{c_0}=0.203$$

故 $$c=0.203c_0=0.203\times0.5\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}=0.1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

(2) 将式(3-19)

$$\lg c=\lg c_0-\frac{k}{2.303}t$$

变形为 $$\lg\frac{c}{c_0}=-\frac{k}{2.303}t$$

即 $$t=-\frac{2.303}{k}\lg\frac{c}{c_0} \tag{3-20}$$

蔗糖水解一半,即$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{2}$,将其代入式(3-20),得

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{k} \tag{3-21}$$

将 $k=5.32\times10^{-3}\ \text{min}^{-1}$代入式(3-21),得

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{5.32\times10^{-3}\ \text{min}^{-1}}=130\ \text{min}$$

式(3-21)就是一级反应的半衰期公式。一级反应的半衰期与反应物的初始浓度无关,每隔一定时间,反应物浓度就将减少一半。

对于一级反应,知道了速率常数 k,就可以求出半衰期 $t_{1/2}$;同理,知道了半衰期 $t_{1/2}$,也可以求出速率常数 k。

速率方程的积分表达式建立了反应物浓度与反应时间的函数关系,是化学动力学中极其重要的公式。下面给出部分二级反应和三级反应的速率方程的积分表达式和半衰期公式,以备讨论反应物浓度与反应时间的关系时应用。

只有一种反应物的二级反应:

$$\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}=kt \tag{3-22}$$

$$t_{1/2}=\frac{1}{kc_0} \tag{3-23}$$

只有一种反应物的三级反应:

$$\frac{1}{c^2}-\frac{1}{c_0^2}=2kt \tag{3-24}$$

$$t_{1/2}=\frac{3}{2kc_0^2} \tag{3-25}$$

3.5 反应速率理论简介

20世纪，反应速率理论的研究取得了进展。主要的成果有1918年路易斯(Lewis)在气体分子运动论的基础上提出的化学反应速率的碰撞理论，以及20世纪30年代艾林(Eyring)等在量子力学和统计力学的基础上提出的化学反应速率的过渡态理论。

3.5.1 碰撞理论

碰撞理论认为，反应物分子间的相互碰撞是反应进行的先决条件。反应物分子碰撞的频率越高，反应速率越大。该理论以气体双分子反应为出发点，运用气体分子运动论的方法，计算了单位体积、单位时间内气体分子的碰撞次数，常温常压下约为10^{32} $dm^{-3}\cdot s^{-1}$数量级。

有人对反应

$$2NOCl \xlongequal{\quad} 2NO + Cl_2$$

进行计算，结果表明如果每次碰撞都发生反应，600 K时该反应的速率常数k约为10^{10} $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$；实际上该温度时速率常数$k=60$ $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$。这个事实说明，在为数极多的碰撞中，大多数碰撞并不引起反应，只有极少数碰撞是有效的。

碰撞理论认为，碰撞中能发生反应的分子首先必须具备足够的能量，以克服分子无限接近时电子云之间的斥力，从而导致分子中的原子重排，即发生化学反应。化学动力学中把具有足够能量的分子称为活化分子。活化分子在全部分子中所占有的比例，以及活化分子所完成的碰撞次数占总碰撞次数的比例，都是符合麦克斯韦-玻耳兹曼分布的。

若能量满足要求的碰撞次数占总碰撞次数的分数为f，则有

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{3-26}$$

式中f称为能量因子，e为自然对数的底，R为摩尔气体常数，T为热力学温度，E_a等于能发生有效碰撞的活化分子所具有的最低能量。总的碰撞次数Z乘以能量因子f，则得到满足能量要求的碰撞次数Z^*，即

$$Z^* = Zf \tag{3-27}$$

对反应

$$2NOCl \xlongequal{\quad} 2NO + Cl_2$$

的计算,若碰撞次数用能量因子加以修正,那么算得的 600 K 时的速率常数 k 则为 50 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$,这个数值与实测值已十分接近。

有效碰撞除受能量因素制约外,还要受碰撞分子取向的影响。只有当活化分子采取合适的取向进行碰撞时,反应才能发生。以下面反应来说明碰撞取向的重要性:

$$NO_2 + CO \xlongequal{\quad} NO + CO_2$$

只有当 CO 分子中的碳原子与 NO_2 分子中的氧原子相碰撞时,才能发生重排反应;而氧原子与氧原子、碳原子与氮原子及氧原子与氮原子相碰撞的这些种取向,均不会发生氧原子的转移,见图 3-3。

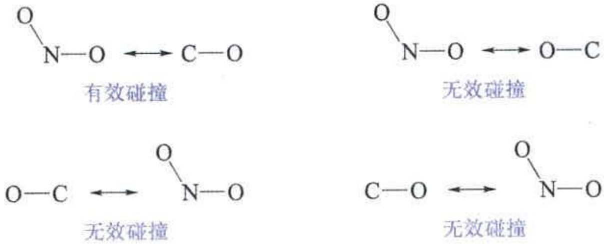


图 3-3 反应物分子之间的碰撞取向

因此,为了得到真正的有效碰撞次数 Z^{**},应该在满足能量要求的碰撞次数 Z^{*} 上再乘以一个校正因子,即取向因子 P,于是有

$$Z^{**} = ZfP \qquad (3-28)$$

取向因子 P 的取值范围很宽,对于不同类型的反应可以在 $10^{-9} \sim 1$ 范围内取值。

从式(3-26) $f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 可以看出,能量 E_a 越高,满足能量要求的碰撞次数占总碰撞次数的分数 f 越小。因为 E_a 越高,即对活化分子的能量要求越高,故活化分子所占的比例越少,有效碰撞次数所占的比例也就越小,故反应速率越小。

碰撞理论中的这种能量限制 E_a 被称为活化能,其单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$。对于不同的反应,活化能的数值是不同的,一般为每摩尔几十到几百千焦。活化能的大小对于各类反应的反应速率有着重要影响。

每个分子的能量因碰撞而不断改变,因此活化分子并不是固定不变的,但是由于一定温度下分子的能量分布是不变的,故活化分子的比例在一定温度下是固定的。

在前面讨论反应物浓度对反应速率的影响时,曾看到反应物浓度大则反应速率大。这个现象可用碰撞理论进行简单的解释:在恒定的温度下,对某一化学

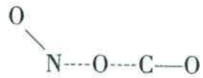
反应来说，反应物中活化分子的比例是一定的。反应物浓度大时，单位体积内活化分子数目多，从而单位时间内在此体积中反应物分子有效碰撞的频率高，故导致反应速率大。

3.5.2 过渡态理论

碰撞理论比较直观，应用于气态物质的简单反应中较为成功。由于碰撞理论将分子看成没有内部结构和内部运动的刚性球体，所以对于涉及结构复杂的分子的反应，这个理论适应性则较差。

反应速率的过渡态理论认为，当两个具有足够能量的反应物分子相互接近时，分子中的化学键要发生重排，能量要重新分配，即反应物分子先形成活化配位化合物，作为反应的中间过渡态。活化配位化合物能量很高，不稳定，它将分解并部分形成反应产物。

例如，在 CO 与 NO_2 的反应中，当具有较高能量的 CO 分子和 NO_2 分子彼此以适当的取向相互靠近到一定程度时，电子云便可相互重叠而形成一种活化配位化合物：



在活化配位化合物中，原有的 N—O 键部分地断裂，新的 C—O 键部分地形成。这时，反应物分子的动能暂时转变为活化配位化合物的势能，因此活化配位化合物很不稳定。它可以分解为生成物，也可以分解为反应物。过渡态理论认为：活化配位化合物的浓度、活化配位化合物分解成生成物的概率、活化配位化合物分解成生成物的速率均将影响化学反应的速率。

应用过渡态理论讨论化学反应时，可将反应过程中体系势能变化情况表示在反应历程-势能图上。反应

$$NO_2 + CO \xlongequal{\quad} NO + CO_2$$

的反应历程-势能图如图 3-4 所示。图中 A 点表示反应物 NO_2 分子和 CO 分子的势能，这样的能量条件下并不能发生反应。B 点表示活化配位化合物的势能，这是反应历程中势能最高的时刻。C 点表示生成物 NO 分子和 CO_2 分子的势能。在反应历程中，NO_2 分子和 CO 分子必须越过能垒 B 才能经由活化配位化合物生成 NO 分子和 CO_2 分子。

图 3-4 中，反应物分子的势能与活化配位化合物的势能之差，为正反应的活化能 E_a；同理，逆反应的活化能可表示为 E'_a。可见在过渡态理论中，活化能体现着一种能量差，即反应物与活化配位化合物之间的能量差。

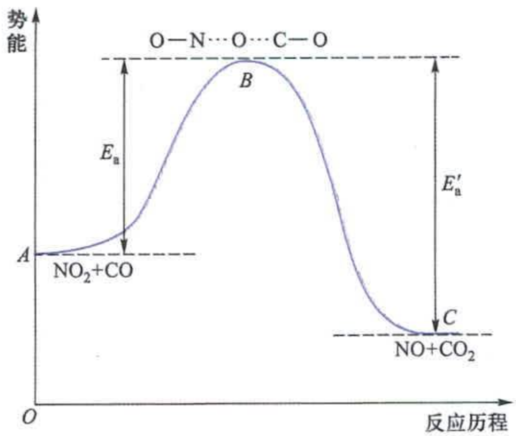


图 3-4 反应历程-势能图

从图 3-4 中可以得到

$$NO_2 + CO \longrightarrow O—N\cdots O\cdots C—O \qquad \Delta_r H_m(1) \approx E_a$$

$$O—N\cdots O\cdots C—O \longrightarrow NO + CO_2 \qquad \Delta_r H_m(2) \approx -E'_a$$

这两个反应之和正是所讨论的总反应

$$NO_2 + CO = NO + CO_2$$

总反应的 $\Delta_r H_m = \Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(2) \approx E_a - E'_a$

故正反应的活化能与逆反应的活化能之差可以体现化学反应的摩尔反应热。

当 $E_a > E'_a$ 时， $\Delta_r H_m > 0$ 反应吸热

当 $E_a < E'_a$ 时， $\Delta_r H_m < 0$ 反应放热

若正反应是放热反应，其逆反应必定吸热。从图 3-4 中看出，不论是放热反应还是吸热反应，反应物分子必须先越过一个能垒反应才能进行。

图 3-4 还告诉我们，如果正反应是经过一步即可完成的基元反应，则其逆反应也是经过一步即可完成的基元反应，而且正、逆两个反应经过同一个活化配位化合物中间体。这就是微观可逆性原理。

过渡态理论将反应中涉及的物质的微观结构与反应速率结合起来，这是比碰撞理论先进的一面。然而由于许多反应的活化配位化合物的结构尚无法从实验上加以确定，加上计算方法过于复杂，致使这一理论的应用受到限制。但是这一理论从分子内部结构及能量的角度讨论反应速率，不失为一个正确的研究方向。

3.6 温度对化学反应速率的影响

用碰撞理论解释温度对化学反应速率的影响，可以认为温度高时分子运动速率增大，活化分子的比例增加，有效碰撞的比例增加，所以反应速率增大。

过渡态理论认为，在反应过程中反应物的能量必须越过一个能垒反应才能进行。这个能垒的高度，就是反应的活化能。升高温度，反应物分子的平均能量提高，相当于降低了能垒的高度，减小了活化能的值，所以反应速率增大。

温度影响反应速率的例子，最明显的就是氢气和氧气的反应。常温下氢气和氧气作用十分缓慢，以致两者的混合物放置几年都观察不到有水生成。但是如果温度升高到 1073 K，则两者立刻以爆炸的方式瞬间完成反应。

1899 年，阿伦尼乌斯（Arrhenius）总结了大量实验事实，指出反应的速率常数和温度的定量关系为

$$k = A\mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{3-29}$$

式中 k 为速率常数，E_a 为反应活化能，R 为摩尔气体常数，T 为热力学温度，A 称为指前因子，e 为自然对数的底。

对式（3-29）取自然对数，得

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \tag{3-30}$$

对式（3-29）取常用对数，得

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A \tag{3-31}$$

式（3-29）、式（3-30）和式（3-31）都称为阿伦尼乌斯公式。从式（3-29）可以看出，速率常数 k 与热力学温度 T 成指数关系，温度的微小变化，将导致 k 值的很大变化，尤其是活化能 E_a 较大时更是如此。用阿伦尼乌斯公式讨论反应速率常数和温度的关系时，可以近似地认为，在一般的温度范围内活化能 E_a 和指前因子 A 均不随温度变化。

例 3-3　已知反应

$$H_2(g) + I_2(g) \xlongequal{\quad} 2HI(g)$$

在不同温度 T 时的速率常数 k 值如下，试用作图法求该反应的活化能 E_a。

T/K	576	629	666	700	781
k/($\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$)	1.32×10^{-4}	2.52×10^{-3}	1.41×10^{-2}	6.43×10^{-2}	1.34

解：从式(3-31)

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$$

可知，$\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，可得一直线，直线的斜率为 $-\frac{E_a}{2.303R}$。

给出直线上各点的横坐标、纵坐标及其相关的数值如下：

T/K	576	629	666	700	781
$\frac{1}{T}/\mathrm{K}^{-1}$	1.74×10^{-3}	1.59×10^{-3}	1.50×10^{-3}	1.43×10^{-3}	1.28×10^{-3}
$\frac{1}{T}/(10^{-3}\mathrm{K}^{-1})$	1.74	1.59	1.50	1.43	1.28
$k/(\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}})$	1.32×10^{-4}	2.52×10^{-3}	1.41×10^{-2}	6.43×10^{-2}	1.34
$\lg[k/(\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}})]$	−3.88	−2.60	−1.85	−1.19	0.13

由图 3-5 可以求得

$$斜率=\frac{1.00-(-4.20)}{(1.20-1.80)\times10^{-3}\ \mathrm{K}^{-1}}=-8.67\times10^{3}\ \mathrm{K}$$

因为斜率 $=-\frac{E_a}{2.303R}$，所以反应的活化能为

$$\begin{aligned}E_a &= -2.303R\times 斜率\\ &= -2.303\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(-8.67\times10^{3}\ \mathrm{K})\\ &= 166.0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

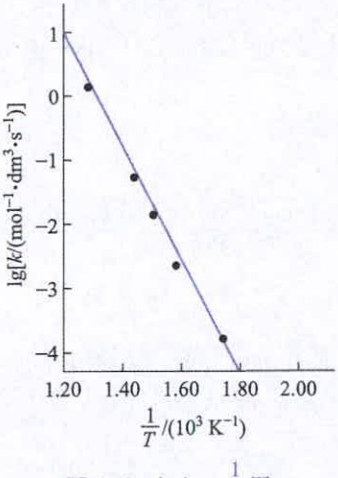


图 3-5 $\lg k-\frac{1}{T}$ 图

式(3-31)

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$$

是阿伦尼乌斯公式的对数形式。温度 T_1 时速率常数为 k_1，温度 T_2 时速率常数为 k_2，则有

$$\lg k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_1} + \lg A$$

$$\lg k_2 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + \lg A$$

两式相减，得

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

即

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \tag{3-32}$$

故有

$$E_a = \frac{2.303RT_1T_2}{T_2 - T_1}\lg \frac{k_2}{k_1} \tag{3-33}$$

根据式(3-33)，若已知温度 T_1 时的速率常数 k_1 和温度 T_2 时的速率常数 k_2，即可以求算反应的活化能 E_a；将求得的 E_a 数据代入阿伦尼乌斯公式中，又可求得指前因子 A 的值。

将例 3-3 中的两组数据：576 K 时的速率常数 $k_1 = 1.32 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$ 和 781 K 时的速率常数 $k_2 = 1.34\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$，代入式(3-33)中：

$$E_a = \frac{2.303RT_1T_2}{T_2 - T_1}\lg \frac{k_2}{k_1}$$

$$= \frac{2.303 \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 576\ \mathrm{K} \times 781\ \mathrm{K}}{781\ \mathrm{K} - 576\ \mathrm{K}}\lg \frac{1.34}{1.32 \times 10^{-4}}$$

$$= 168\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

用作图的方法和计算的方法均可以得到活化能的值。计算法的优点是简单明了；但是作图法更具实验意义，涉及的数据多，得到的结果更为可靠。

由公式

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$$

在已知 T，k 和 E_a 的前提下，可求得指前因子 A。

将公式 $\lg A=\lg k+\dfrac{E_a}{2.303RT}$ 变形为

$$\lg\frac{A}{k}=\frac{E_a}{2.303RT}$$

将 $T=576\ \mathrm{K}$ 和 $E_a=168\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 代入上式，得

$$\lg\frac{A}{k}=\frac{168\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}{2.303\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 576\ \mathrm{K}}=15.23$$

所以
$$\frac{A}{k}=1.70\times 10^{15}$$

故
$$\begin{aligned}A&=1.70\times 10^{15}\,k=1.70\times 10^{15}\times 1.32\times 10^{-4}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}\\&=2.24\times 10^{11}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}\end{aligned}$$

在已知活化能和指前因子的条件下，可以通过公式

$$\lg k=-\frac{E_a}{2.303RT}+\lg A \quad 或 \quad \lg\frac{A}{k}=\frac{E_a}{2.303RT}$$

求算已知温度下的速率常数。例如，566 K 时上述反应的速率常数为 k，则

$$\lg\frac{2.24\times 10^{11}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}}{k}=\frac{168\times 10^3}{2.303\times 8.314\times 566}=15.50$$

故
$$\frac{2.24\times 10^{11}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}}{k}=3.16\times 10^{15}$$

所以 566 K 时，有

$$k=\frac{2.24\times 10^{11}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}}{3.16\times 10^{15}}=7.08\times 10^{-5}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

从公式 $k=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 和 $\lg\dfrac{A}{k}=\dfrac{E_a}{2.303RT}$ 可以看出，k 的单位和指前因子 A 的单位一致。例 3-3 中 A 的单位和 k 的单位均为 $\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$。

从式(3-32)
$$\lg\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{2.303R}\cdot\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}$$

可以看到，不仅温度差(T_2-T_1)影响反应速率，而且在由 T_2，T_1 体现的不同的温度区段，同样的温度差所引起的反应速率变化的倍数也不相同。将例 3-3 中的有关数据列在表 3-2 中。

表 3-2　温度区段对反应速率变化的影响($E_a = 168\ kJ\cdot mol^{-1}$)

温度区段/K	T_1/K	T_2/K	$\lg\frac{k_2}{k_1}$	$\frac{k_2}{k_1}$
500～510	500	510	0.344	2.21
781～791	781	791	0.142	1.39

数据对比的结果表明,对于同一反应,在较低温区段升高 10 K 时速率常数 k 扩大的倍数较大;而在较高温区段升高 10 K 时速率常数 k 扩大的倍数较小。

同时从式(3-32)还可以看到,温度对反应速率的影响与活化能的大小有关。阿伦尼乌斯公式不仅说明了反应速率与温度的关系,而且还可以说明活化能对反应速率变化的影响。这种影响可以通过表 3-3 中两组数据的对比看出。

表 3-3　反应活化能对反应速率变化的影响

E_a/(kJ·mol^{-1})	T_1/K	T_2/K	$\lg\frac{k_2}{k_1}$	$\frac{k_2}{k_1}$
20	500	520	0.080	1.20
251	500	520	1.008	10.2

结论是在相同的温度区段升高相同的温度,活化能大的反应,其速率常数 k 扩大的倍数较大;而活化能小的速率常数 k 扩大的倍数较小。

3.7　催化剂与催化反应简介

催化剂和催化反应的研究,无疑是化学学科中最具应用价值且最富有挑战性的研究领域。考察如下 3 个反应:

① $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xlongequal{\quad} H_2O(l)$　　$\Delta_r G_m^\ominus = -237.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

② $H_2(g) + O_2(g) \xlongequal{\quad} H_2O_2(l)$　　$\Delta_r G_m^\ominus = -120.4\ kJ\cdot mol^{-1}$

③ $\frac{3}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) \xlongequal{\quad} NH_3(g)$　　$\Delta_r G_m^\ominus = -16.4\ kJ\cdot mol^{-1}$

在热力学上看,这 3 个反应均为常温常压下可以进行的反应。但是由于反应速率过慢,在通常的条件下不能得到人们所希望的结果——反应①释放的能量,以及反应②和③所得的产物。对于这种热力学上具有可能性的、有应用价值的化学反应,就要进行动力学上的研究,选择反应的催化剂,通过催化反应得到所需要的产物和能量。

催化剂(catalyst,缩写为 cat)是一种能改变化学反应速率,其本身在反应前后质量和化学组成均不改变的物质。例如,Fe 催化剂可以使合成氨的反应实现工业化;Pd 催化剂可以使氢气和氧气的反应以燃料电池的方式完成而较温和地释放出电能;MnO_2 催化热分解氯酸钾固体制备氧气,大大加快了反应速率。

催化剂能加快反应速率,是由于它改变了反应历程。

某化学反应

$$A + B \xlongequal{cat} AB \qquad \text{活化能为 } E_a$$

如图 3-6 所示,加入催化剂,反应历程可能为

① $A + B + cat \xlongequal{\quad} Acat + B$ 活化能为 E_{a_1}

② $Acat + B \xlongequal{\quad} AB + cat$ 活化能为 E_{a_2}

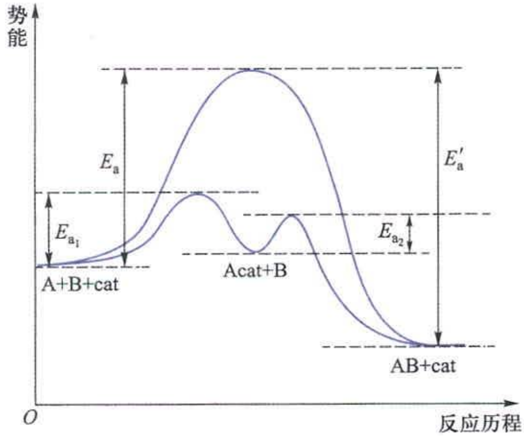


图 3-6 催化剂改变反应历程

从图 3-6 中看到,E_{a_1} 和 E_{a_2} 均小于 E_a,所以步骤①和②的反应速率都很快,故经历这样的途径比一步完成反应快。例如合成氨反应,计算结果表明,没有催化剂时反应的活化能为 326.4 $kJ \cdot mol^{-1}$,加 Fe 作催化剂时,活化能降低至 175.5 $kJ \cdot mol^{-1}$。

从图 3-6 中还可以看到,由于反应的始态和终态在加入催化剂后均无改变,故反应的 $\Delta_r G$ 不变化。因此,催化剂的研究应针对 $\Delta_r G<0$ 但反应速率慢的反应。对于通过热力学计算不能进行的反应,即 $\Delta_r G>0$ 的反应,使用任何催化剂都是徒劳的。

图 3-6 还可以说明,催化剂使正反应的活化能降低的同时,也使逆反应的活化能降低。这表明催化剂不仅加快正反应的速率,同时也加快逆反应的速率,结果使平衡实现的时间提前。

那种可以用来减慢反应速率的物质，称为负催化剂。

有催化剂参加的反应称为催化反应。催化反应一般可分为均相催化反应和多相催化反应。相是指体系中物理性质、化学性质一致的部分。H_2O 是一相，加入 C_2H_5OH 后形成的溶液也是一相，再溶入些酸仍是一相。在均相催化反应中催化剂与反应物同处一相。例如，乙醇 140 ℃以上在酸催化下发生的分子间脱水成醚的反应

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[>140\ ℃]{H^+} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

就是典型的均相催化反应。反应过程中，催化剂 H^+ 与反应物 CH_3CH_2OH 结合成中间产物

$$CH_3CH_2\overset{H}{\underset{+}{O}}H$$

中间产物再进一步变成产物，这是均相催化反应的特点。

若均相催化反应的产物或中间产物对反应有催化作用，不需另加催化剂就可以产生催化效果。这类反应称为自动催化反应。例如，向含有硫酸的 H_2O_2 水溶液中加入 $KMnO_4$，开始时反应很慢，一段时间后，反应速率逐渐加快，$KMnO_4$ 颜色迅速褪去。这是由于反应生成的 Mn^{2+} 对反应具有催化作用。

多相催化反应在化工生产和科学实验中最为常见。催化剂经常是固体，固体催化剂与气体反应物不属于一相，与液体反应物也不属于一相。固体催化剂与固体反应物不论混合得多么均匀也不属于一相。多相催化反应都是在催化剂表面进行的。反应的主要步骤是：反应物分子扩散到固体催化剂表面并被吸附；被吸附在催化剂表面的反应物分子发生反应，生成产物；产物分子从固体催化剂表面脱附并扩散离开催化剂。化工生产中的合成氨反应，就是由被吸附在 Fe 催化剂表面上的 N_2 和 H_2 完成的，生成的 NH_3 分子解吸后扩散离开 Fe 催化剂表面。上述各步反应的活化能都远比 H_2 尤其是 N_2 分解反应的活化能低，所以反应速率大幅度加快。

酶催化反应广泛地存在于生物体内，蛋白质、脂肪和糖类的合成及分解均属此类反应。酶是生物体内反应的催化剂，绝大多数酶本身就是一种蛋白质，粒子的直径为 10～100 nm。所以酶催化反应介于均相催化反应和多相催化反应之间，既可以看成底物（酶催化反应中称反应物为底物）与酶形成中间产物，又可以看成酶的表面上吸附了底物，然后底物在酶表面上完成反应。

催化剂的选择性表现在对于不同的反应要用不同的催化剂，即使这些不同的反应属于同一类型也是如此。选择性还表现在同样的反应物可能有许多平行

反应时，如果选用某种催化剂，则可专一地加快所需要的反应的速率。酶催化反应具有极高的选择性，一种酶只能催化一种反应，而对于其他反应不具活性，如脲酶只能将尿素转化为氨和二氧化碳。酶催化的效率之高是一般无机催化剂或有机催化剂所不能比拟的。例如，一个过氧化氢分解酶分子在较温和的条件下，1 s 可以分解 10^5 个过氧化氢分子，而硅酸铝催化剂在 773 K 条件下，4 s 才能裂解一个烃分子。

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 碰撞次数的基本计算方法 ▶ 科学家简介——阿伦尼乌斯 ▶ 关于活化能 ▶ 溶液中进行的反应的影响因素 ▶ 催化剂的选择性 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容

总结与思考题

3-1 化学反应速率是如何定义的？反应速率的物理学单位是什么？化学反应的平均反应速率和瞬时反应速率的物理意义和几何意义是什么？两者之间有何区别与联系？

3-2 反应物浓度如何影响化学反应速率？质量作用定律的内容是什么？速率方程的微分表达式是如何得到的？如何正确理解反应级数、反应分子数、速率常数 k 等概念？

3-3 什么是基元反应、非基元反应？两者之间有何区别与联系？探讨反应机理经常使用哪些方法？

3-4 反应温度怎样影响化学反应速率？反应的活化能怎样影响化学反应速率？为什么有些反应的活化能很接近，反应速率却相差很大，但有些反应的活化能相差较大，反应速率却很接近？

3-5 反应物浓度与反应时间的关系是通过什么公式表示的？什么是“半衰期”？级数不同的化学反应，其“半衰期”公式有何不同？

3-6 简述“碰撞理论”和“过渡状态理论”的基本内容。两种理论中对于活化能概念的表述有何不同？

3-7 如何利用“反应历程-势能图”讨论催化剂对反应速率的影响？

习题

3-1　某温度下乙醛的分解反应为

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

根据下列实验数据：

t/s	42	105	242	384	665	1 070
$c(CH_3CHO)/(10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3})$	6.68	5.85	4.64	3.83	2.81	2.01

（1）分别求算 42～242 s 和 242～665 s 时间间隔的平均反应速率，并说明二者大小不等的原因；

（2）利用作图法求出 t = 100 s 时的瞬时反应速率。

3-2　某温度下，N_2O_5 按下式分解：

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

由实验测得在 67 ℃时 N_2O_5 浓度随时间的变化如下：

t/min	0	1	2	3	4	5
$c(N_2O_5)/(mol\cdot dm^{-3})$	1.00	0.71	0.50	0.35	0.25	0.17

试求：

（1）0～2 min 内的平均反应速率；

（2）t = 2 min 时的瞬时反应速率。

3-3　某化学反应 2A + B $\longrightarrow$ C 是基元反应。A 的起始浓度为 2 $mol\cdot dm^{-3}$，B 的起始浓度为 4 $mol\cdot dm^{-3}$，反应的初始速率为 $1.80\times10^{-2}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$。$t$ 时刻，A 的浓度下降到 1 $mol\cdot dm^{-3}$，试求此时的反应速率。

3-4　某温度下，反应

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

的速率常数 $k = 8.8\times10^{-2}\ dm^6\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$。已知此反应对 O_2 是 1 级的，当两种反应物浓度都是 0.050 $mol\cdot dm^{-3}$时，此反应的反应速率是多少？

3-5　反应 $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$可能有如下 3 个基元步骤：

① $I_2 \longrightarrow I + I$

② $I + I \longrightarrow I_2$

③ $H_2 + 2I \longrightarrow 2HI$

试分别写出每个基元步骤的速率方程，指出每个基元步骤的反应级数和反应分子数，并写出

每个速率常数的单位。

3-6 有人对反应 $C_2H_6 + H_2 \rightleftharpoons 2CH_4$ 提出如下机理：

① $C_2H_6 \rightleftharpoons 2CH_3$ $\qquad K$

② $CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H$ $\qquad k_2$

③ $H + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + CH_3$ $\qquad k_3$

试用稳态近似法和平衡假设法推导生成 CH_4 的速率方程微分表达式，并用已知数据 K, k_2, k_3 表示速率常数 k。

3-7 臭氧分解反应的机理为

① $O_3 \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O$ （快）

② $O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$ （慢）

根据上述反应机理，试用 O_3 和 O_2 的浓度表示它的速率方程。

3-8 说明可逆反应的速率常数 k_+, k_- 与其平衡常数 K 之间的关系。若已知某温度下氢氟酸解离反应

$$HF(aq) = H^+(aq) + F^-(aq)$$

的平衡常数为 $7.08\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$，又知基元反应

$$H^+(aq) + F^-(aq) = HF(aq)$$

的速率常数为 $1.00\times10^{11}\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，试求氢氟酸解离反应的速率常数。

3-9 对反应

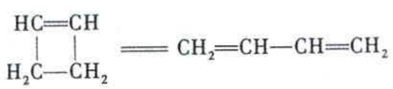
$$A(g) + B(g) = 2C(g)$$

已知如下动力学实验数据：

实验编号	$c_0(A)/(mol\cdot dm^{-3})$	$c_0(B)/(mol\cdot dm^{-3})$	$v_0/(mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1})$
①	0.20	0.30	4.0×10^{-4}
②	0.20	0.60	7.9×10^{-4}
③	0.40	0.60	1.1×10^{-3}

试分别推导出反应对于 A 和 B 的反应级数，写出反应的速率方程，并求出速率常数。

3-10 环丁烯异构化反应是一级反应：



150 ℃时，速率常数 $k=2.0\times10^{-4}\ s^{-1}$，气态环丁烯的初始浓度为 $1.89\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}$，试求：

(1) 20 min 时环丁烯的浓度；

(2) 环丁烯的浓度变成 $1.00\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}$ 所需时间。

3-11　$SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$ 为一级反应，某温度下速率常数 $k = 3.8\times10^{-5}\ s^{-1}$，在该温度下加热 1.5 h 后，$SO_2Cl_2$ 的解离度是多少？

3-12　放射性同位素 ^{13}N 的放射强度经 18.6 min 后衰减为原来的 27.4%。若放射性核衰变符合一级反应速率方程，试求 ^{13}N 的半衰期。

3-13　考古学者从古墓中取出的纺织品，经取样分析其 ^{14}C 含量为动、植物活体的 85%。若放射性核衰变符合一级反应速率方程，且已知 ^{14}C 的半衰期为 5 720 年，试估算该纺织品的年龄。

3-14　实验测定反应 $2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$ 在 600 K 时 $k_1 = 0.75\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，700 K 时 $k_2 = 19.7\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，试计算此反应的活化能 E_a 和 A 值。

3-15　已知某气相反应的活化能 $E_a = 163\ kJ\cdot mol^{-1}$，390 K 时的速率常数 $k = 2.37\times10^{-2}\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，试求 420 K 时的速率常数。

3-16　实验测得反应

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

650 K 时的数据如下：

实验编号	$c(CO)/(mol\cdot dm^{-3})$	$c(NO_2)/(mol\cdot dm^{-3})$	$v(NO)/(mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1})$
①	0.025	0.040	2.2×10^{-4}
②	0.050	0.040	4.4×10^{-4}
③	0.025	0.120	6.6×10^{-4}

(1) 通过推理写出反应的速率方程；

(2) 求 650 K 时的速率常数；

(3) 当 $c(CO) = 0.10\ mol\cdot dm^{-3}$，$c(NO_2) = 0.16\ mol\cdot dm^{-3}$ 时，求 650 K 时的反应速率；

(4) 若 800 K 时的速率常数为 $23.0\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，求反应的活化能。

3-17　在 19 世纪末，荷兰科学家 van't Hoff 根据大量实验指出，温度升高 10 K，反应速率扩大 2~4 倍。假定这些实验是在 27 ℃左右进行的，试求所涉及的化学反应的活化能 E_a 的范围。

3-18　某一级反应 400 K 时的半衰期是 500 K 时的 100 倍，试估算该反应的活化能。

3-19　在某处高山上测得纯水 90 ℃沸腾。100 ℃下 3 min 可煮熟的鸡蛋，在这样的高山上需多少分钟方可煮熟？假定鸡蛋煮熟（即蛋白质变质）过程的活化能为 $5.18\times10^2\ kJ\cdot mol^{-1}$。

3-20　蔗糖水解反应

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

活化能 $E_a = 110\ kJ\cdot mol^{-1}$；298 K 时其半衰期 $t_{1/2} = 1.22\times10^4\ s$，且 $t_{1/2}$ 与反应物浓度无关。

(1) 求此反应的反应级数；

(2) 写出其速率方程；

(3) 求 308 K 时的速率常数。

3-21　合成氨反应一般在 773 K 下进行，没有催化剂时反应的活化能约为326 $kJ \cdot mol^{-1}$，使用还原铁粉作催化剂时，活化能降低至 175 $kJ \cdot mol^{-1}$。试计算加入催化剂后，反应速率增加到原来的多少倍？

第 3 章习题参考答案

4 化学平衡

目　录

4.1　化学平衡状态 …… 122

4.1.1　经验平衡常数 …… 123

4.1.2　平衡常数与平衡转化率 …… 125

4.2　化学反应进行的方向 …… 126

4.2.1　标准平衡常数 …… 126

4.2.2　判断化学反应的方向 …… 128

4.3　标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 与 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的关系 …… 130

4.3.1　化学反应等温式 …… 130

4.3.2　几种热力学数据之间的关系 …… 132

4.4　化学平衡的移动 …… 133

4.4.1　浓度对化学平衡的影响 …… 133

4.4.2　压强对化学平衡的影响 …… 134

4.4.3　温度对化学平衡的影响 …… 136

拓展学习资源 …… 138

总结与思考题 …… 138

习题 …… 139

第 4 章

化学平衡

第 3 章讨论的反应速率，属于化学动力学的范畴。在本章化学平衡中要研究化学反应在指定的条件下，反应物可以转变成生成物的最大限度。这是化学热力学的内容。化学热力学基础一章中，讨论了标准状态下恒温恒压且不做非体积功的化学反应进行方向的判据。通过本章的学习将把本结论加以推广和深化，得出上述反应在参与反应的物质不均处于标准状态或均不处于标准状态时进行方向的判据。在本章中，也将进一步讨论各种化学热力学数据之间的关系，使化学热力学知识更加完整。

4.1 化学平衡状态

某温度下，一个可逆的化学反应，如

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \tag{4-1}$$

按反应方程式从左向右进行，在进行过程中随着反应物浓度的降低，反应速率逐渐减慢；与此同时，随着生成物的不断增多，其逆反应开始进行并逐渐变得重要而不可忽视。随着反应时间的推移，总有正反应的速率与其逆反应的速率相等的时刻。当这一时刻到来时，反应体系中各种物质的生成速率将分别等于其消耗的速率，故各种物质的浓度将不再改变。这表明可逆反应达到了平衡状态。在平衡状态下，虽然反应物和生成物的浓度均不再发生变化，但反应却没有停止。所以化学平衡是一种动态平衡。

以上是中学阶段对于化学平衡的基本认识，是从反应速率即化学动力学的角度进行的讨论。化学平衡毕竟属于化学热力学概念，学习了化学热力学应该对于化学平衡建立起新的、更加深刻的认识。在化学热力学基础一章中，讨论了恒温恒压且不做非体积功的化学反应方向的判据，一个明确的结论是：反应向 $\Delta G<0$ 的方向以不可逆的方式进行。反应进行的过程中，反应的不可逆程度不断减小，反应的 $|\Delta G|$ 则逐渐趋近于零。当 $\Delta G=0$ 时，反应将不再以不可逆的方

式向某一方向进行，而是正反应和逆反应同时以可逆的方式继续进行。此时参与反应的各种物质的浓度不再改变，实现平衡。这就是化学热力学对于化学平衡的基本认识。

原则上讲，几乎所有的化学反应都有可逆性，反应进行到一定程度都将实现化学平衡。注意下面的反应

$$NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s) \tag{4-2}$$

尽管式(4-2)所表示的反应也是可逆反应，但是在常温下其可逆程度很小，与式(4-1)所示的反应很不一样。各种化学反应的可逆程度有很大的差别，即使同一个反应，在不同条件下，表现出的可逆性也是不同的。化学反应可逆程度的不同，可以用平衡常数进行描述，它将表示出一个可逆的化学反应可以进行的最大限度。

4.1.1 经验平衡常数

通过中学阶段化学课程的学习已经了解到，可逆反应，如

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

达到化学平衡时，体系中各物质的浓度不再改变。而且知道可逆反应无论从怎样的反应物和生成物浓度配比开始进行，最后达到平衡时，生成物平衡浓度的乘积与反应物平衡浓度的乘积之比是一个恒定值，尽管同一种物质的平衡浓度在各个体系中并不一致。即反应(4-1)达到平衡时，比值$\dfrac{c(PCl_3)c(Cl_2)}{c(PCl_5)}$为一个恒定值。

对于反应式中各物质的化学计量数不全是 1 或全不是 1 的可逆反应，如

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

达到平衡时，比值$\dfrac{c(H_2)c(I_2)}{[c(HI)]^2}$是一个恒定值。

对于任一可逆反应

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons g\,G + h\,H \tag{4-3}$$

研究结果表明，在一定温度下，达到平衡时，体系中各物质的浓度有如下关系：

$$\frac{[c(G)]^g[c(H)]^h}{[c(A)]^a[c(B)]^b} = K \tag{4-4}$$

式中 K 称为化学反应的平衡常数，这种平衡常数叫做经验平衡常数或实验平衡常数。

上面的结论可以表述为,在一定温度下,可逆反应达到平衡时,生成物的浓度以反应方程式中化学计量数为指数的幂的乘积与反应物的浓度以反应方程式中化学计量数为指数的幂的乘积之比是一个常数。

从式(4-4)可以看出,经验平衡常数 K 的量纲一般不为 1,只有当平衡常数表达式中,反应物的化学计量数之和与生成物的化学计量数之和相等时,K 才是量纲为 1 的物理量。

式(4-4)中的平衡常数,由平衡浓度算得,这种经验平衡常数称为浓度平衡常数,用 K_c 表示。如果化学反应是气相反应,平衡常数既可以如上所述用平衡时各物质的浓度算得,也可以用平衡时各物质的分压算得。如果式(4-3)所示的反应是气相反应,即

$$a\,\mathrm{A(g)} + b\,\mathrm{B(g)} \rightleftharpoons g\,\mathrm{G(g)} + h\,\mathrm{H(g)}$$

那么达到平衡时,不仅各种物质的浓度不再改变,而且其分压也不再改变,于是有

$$K_p = \frac{[p(\mathrm{G})]^g[p(\mathrm{H})]^h}{[p(\mathrm{A})]^a[p(\mathrm{B})]^b} \tag{4-5}$$

式中的经验平衡常数称为分压平衡常数,用 K_p 表示,以示与 K_c 的区别。

某一时刻上述气相反应达到平衡,当然可以由平衡浓度计算出 K_c,同时也可以由平衡分压计算出 K_p。虽然 K_p 和 K_c 一般来说是不相等的,但它们所表示的却是同一个平衡状态,因此二者之间应该有固定的数量关系。联系二者的最重要的关系式是

$$p = \frac{n}{V}RT \tag{4-6}$$

在使用式(4-6)进行 K_p 和 K_c 的转换时,必须注意各种物理量的单位。

平衡常数的表达式中,不要出现反应体系中纯固体、纯液体及稀溶液中水的浓度,因为它们在反应过程中可以认为浓度没有变化。例如,反应

$$\mathrm{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathrm{CaO(s)} + \mathrm{CO_2(g)}$$

平衡常数可以表示为

$$K = p(\mathrm{CO_2})$$

水溶液中的反应

$$\mathrm{Cr_2O_7^{2-}(aq)} + \mathrm{H_2O(l)} \rightleftharpoons 2\mathrm{CrO_4^{2-}(aq)} + 2\mathrm{H^+(aq)}$$

其中的 H_2O 不要出现在平衡常数的表达式中；但酯化反应

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

中的生成物水却要出现在平衡常数的表达式中，因为它既不是纯水，又不是大量存在的溶剂水。

这种复相反应的平衡常数，既不是 K_c，也不是 K_p，可用 K 表示。

对于同一个化学反应，如果反应方程式中化学计量数不同，平衡常数的表达式及其数值会有相应的变化。例如：

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_c' = \frac{[c(NH_3)]^2}{c(N_2)[c(H_2)]^3}$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) \qquad K_c'' = \frac{c(NH_3)}{[c(N_2)]^{\frac{1}{2}}[c(H_2)]^{\frac{3}{2}}}$$

$K_c' = (K_c'')^2$，说明当反应方程式中化学计量数扩大 n 倍时，反应的平衡常数 K 将变成 K^n。又如：

$$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g) \qquad K_c''' = \frac{c(N_2)[c(H_2)]^3}{[c(NH_3)]^2}$$

$K_c' = \frac{1}{K_c'''}$，说明反应的平衡常数与其逆反应的平衡常数互为倒数。

两个反应方程式相加（相减）时，所得的反应方程式的平衡常数，可由原来的两个反应方程式的平衡常数相乘（相除）得到。这一结论可以从下面的例子中验证：

$$\begin{array}{lll} & 2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) & K(1) \\ +) & 2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) & K(2) \\ \hline & 2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) & K(3) = K(1) \cdot K(2) \end{array}$$

4.1.2 平衡常数与平衡转化率

平衡转化率是指实现化学平衡时，已转化为生成物的反应物占该反应物起始总量的百分数。化学反应达到平衡状态时，体系中各物质的浓度不再随时间而改变，就是说反应物已最大限度地变为生成物。因此，体现各平衡浓度之间关系的平衡常数，能够表示出反应物的最大转化限度，而平衡常数与平衡转化率之

间有必然的数量关系。

例 4-1 在某温度下，反应

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g) \qquad K_c = 9$$

若 CO 和 H_2O 的起始浓度皆为 0.02 $mol \cdot dm^{-3}$，求 CO 的平衡转化率。

解： 设反应达到平衡时体系中 H_2 和 CO_2 的浓度均为 x $mol \cdot dm^{-3}$。

	CO	+ H_2O ⇌	H_2	+ CO_2
起始浓度/($mol \cdot dm^{-3}$)	0.02	0.02	0	0
平衡浓度/($mol \cdot dm^{-3}$)	$0.02-x$	$0.02-x$	x	x

$$K_c = \frac{c(H_2)c(CO_2)}{c(CO)c(H_2O)} = \frac{x^2}{(0.02-x)^2} = 9$$

解得 $x = 0.015$，即平衡时：

$$c(H_2) = c(CO_2) = 0.015\ mol \cdot dm^{-3}$$

根据化学反应方程式可知，平衡时已转化的 $c(CO) = 0.015\ mol \cdot dm^{-3}$。

所以 CO 的平衡转化率为

$$\frac{0.015\ mol \cdot dm^{-3}}{0.02\ mol \cdot dm^{-3}} \times 100\% = 75\%$$

例 4-1 揭示了平衡常数与平衡转化率之间的数量关系。利用同样的方法，可以求得当 $K_c = 4$ 和 $K_c = 1$ 时，CO 的平衡转化率分别为 67% 和 50%。结合例 4-1 的计算结果，即当 $K_c = 9$ 时，CO 的平衡转化率为 75%，可以看到，在其他条件相同时，K_c 越大，平衡转化率越大。

4.2 化学反应进行的方向

4.2.1 标准平衡常数

浓度一般是以 $mol \cdot dm^{-3}$ 为单位的物理量，若把浓度除以标准浓度，即除以 $c^{\ominus}$，则得到一个比值，这个比值就是相对浓度。所以相对浓度就是浓度相对于标准浓度的倍数。

对于气相物质，将其分压除以标准压强 $p^{\ominus}$，则得到相对分压。相对浓度和相对分压显然都是量纲为 1 的物理量。

化学反应达到平衡的时候，体系中各物质的浓度和分压不再随时间而改变，当然各物质的相对浓度和相对分压也不再变化。

对于可逆反应

$$a\ \mathrm{A(aq)} + b\ \mathrm{B(aq)} \rightleftharpoons g\ \mathrm{G(aq)} + h\ \mathrm{H(aq)}$$

平衡时各物质的相对浓度可以分别表示为

$$\frac{c(\mathrm{A})}{c^{\ominus}},\quad \frac{c(\mathrm{B})}{c^{\ominus}},\quad \frac{c(\mathrm{G})}{c^{\ominus}} \text{ 和 } \frac{c(\mathrm{H})}{c^{\ominus}}$$

其标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 则可以由下式定义：

$$K^{\ominus} = \frac{\left[\dfrac{c(\mathrm{G})}{c^{\ominus}}\right]^{g}\left[\dfrac{c(\mathrm{H})}{c^{\ominus}}\right]^{h}}{\left[\dfrac{c(\mathrm{A})}{c^{\ominus}}\right]^{a}\left[\dfrac{c(\mathrm{B})}{c^{\ominus}}\right]^{b}} \tag{4-7}$$

而对于气相反应

$$a\ \mathrm{A(g)} + b\ \mathrm{B(g)} \rightleftharpoons g\ \mathrm{G(g)} + h\ \mathrm{H(g)}$$

平衡时各物质的相对分压可以分别表示为

$$\frac{p(\mathrm{A})}{p^{\ominus}},\quad \frac{p(\mathrm{B})}{p^{\ominus}},\quad \frac{p(\mathrm{G})}{p^{\ominus}} \text{ 和 } \frac{p(\mathrm{H})}{p^{\ominus}}$$

亦有下面关系式成立：

$$K^{\ominus} = \frac{\left[\dfrac{p(\mathrm{G})}{p^{\ominus}}\right]^{g}\left[\dfrac{p(\mathrm{H})}{p^{\ominus}}\right]^{h}}{\left[\dfrac{p(\mathrm{A})}{p^{\ominus}}\right]^{a}\left[\dfrac{p(\mathrm{B})}{p^{\ominus}}\right]^{b}} \tag{4-8}$$

式中 $K^{\ominus}$ 就是这个反应的标准平衡常数。

对于溶液相反应和气相反应，其标准平衡常数是通过相对浓度和相对分压定义的。对于纯固相、纯液相和稀溶液中大量存在的水相，可以认为它们的摩尔分数 $x_i = 1$。在定义其类似于相对浓度和相对分压的相对物理量时，将其除以标准状态 $x_i = 1$，结果这个相对物理量的值等于 1。应该将其写在标准平衡常数的表达式中，但习惯上不写出来，因为不会影响计算结果的数值和单位。

例如，反应

$$\mathrm{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathrm{CaO(s)} + \mathrm{CO_2(g)}$$

$\mathrm{CaCO_3(s)}$ 和 $\mathrm{CaO(s)}$ 可以不在标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 的表示式中出现，于是此反应的 $K^{\ominus}$ 表示为

$$K^{\ominus}=\frac{p(CO_2)}{p^{\ominus}}$$

不论是溶液中的反应、气相反应，还是类似于 $CaCO_3(s)$ 分解的复相反应，都有标准平衡常数 $K^{\ominus}$，且 $K^{\ominus}$ 均为量纲为 1 的物理量。

溶液相反应的 K_c 与其 $K^{\ominus}$ 在数值上相等，原因是标准浓度 $c^{\ominus}=1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，但 K_c 的量纲通常不为 1。在后面章节中，用到的平衡常数基本上全是 $K^{\ominus}$，但其表达式中的相对浓度经常用一般浓度代表。这样做是为了简化计算，一定要弄清式中浓度的实际含义。

例 4-2 某温度下，反应

$$A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$$

达到平衡，这时 $p(A)=p(B)=1.0\times10^5\ \mathrm{Pa}$，试求该反应的 $K^{\ominus}$。

解：

$$K^{\ominus}=\frac{\left[\frac{p(B)}{p^{\ominus}}\right]^2}{\frac{p(A)}{p^{\ominus}}}=\frac{\left(\frac{1.0\times10^5\ \mathrm{Pa}}{1.0\times10^5\ \mathrm{Pa}}\right)^2}{\frac{1.0\times10^5\ \mathrm{Pa}}{1.0\times10^5\ \mathrm{Pa}}}=1$$

若采用 Pa 为单位的分压，则可求得经验平衡常数 K_p：

$$K_p=\frac{(1.0\times10^5\ \mathrm{Pa})^2}{1.0\times10^5\ \mathrm{Pa}}=1.0\times10^5\ \mathrm{Pa}$$

K_p 与 $K^{\ominus}$ 不论数值还是单位一般都不相同。计算 $K^{\ominus}$ 时，注意要代入相对分压 $\frac{p}{p^{\ominus}}$ 值。

在进行热力学讨论和计算时，标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 是非常重要的。

4.2.2 判断化学反应的方向

对于化学反应

$$a\,A \rightleftharpoons h\,H$$

某一时刻的反应商 Q 可以由下式定义：

$$Q=\frac{\left[\frac{c(H)}{c^{\ominus}}\right]^h}{\left[\frac{c(A)}{c^{\ominus}}\right]^a} \qquad (4\text{-}9)$$

式中 $c(\mathrm{H})$ 和 $c(\mathrm{A})$ 分别表示反应进行到某一时刻时生成物和反应物的浓度，即非平衡浓度。反应达到平衡时的反应商 $Q_{平}$ 和标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 相等，即

$$K^{\ominus}=\frac{\left[\frac{c_{平}(\mathrm{H})}{c^{\ominus}}\right]^{h}}{\left[\frac{c_{平}(\mathrm{A})}{c^{\ominus}}\right]^{a}}=Q_{平}$$

可以通过比较平衡常数 $K^{\ominus}$ 和某一时刻反应商 Q 的大小来判断该时刻反应进行的方向。

假设在某一非平衡时刻，对上述反应来说，有

$$Q<K^{\ominus}$$

即

$$\frac{\left[\frac{c(\mathrm{H})}{c^{\ominus}}\right]^{h}}{\left[\frac{c(\mathrm{A})}{c^{\ominus}}\right]^{a}}<\frac{\left[\frac{c_{平}(\mathrm{H})}{c^{\ominus}}\right]^{h}}{\left[\frac{c_{平}(\mathrm{A})}{c^{\ominus}}\right]^{a}} \tag{4-10}$$

反应会向着平衡的方向进行。只有反应商 Q 的分子即生成物的浓度 $c(\mathrm{H})$ 增大，分母即反应物的浓度 $c(\mathrm{A})$ 减小，才会实现式(4-10)左右两侧相等，才会达到反应的平衡。所以此时刻反应向正向进行。

反应向正向进行的结论，是在 $Q<K^{\ominus}$ 的前提下推出的。所以说当 $Q<K^{\ominus}$ 时，反应向正向进行。

同理，若在某一时刻，有

$$Q>K^{\ominus}$$

则此时刻反应向逆向进行。

而当 $Q=K^{\ominus}$ 时，体系处于平衡状态。

利用 K_p 和 K_c 与相应的反应商 Q 相比较，也可以判断反应方向，但必须注意 K 与 Q 的一致性。

考察反应

$$\mathrm{Na_2SO_4\cdot 10H_2O(s)} \Longrightarrow \mathrm{Na_2SO_4(s)}+\mathrm{10H_2O(g)}$$

273 K 时其平衡常数 $K^{\ominus}=4.08\times10^{-25}$，即

$$K^{\ominus}=\left[\frac{p(\mathrm{H_2O})}{p^{\ominus}}\right]^{10}=4.08\times10^{-25}$$

可以求得平衡时　$p(H_2O) = 0.364\ \text{kPa}$

数据说明，273 K 时 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 表面 H_2O 的平衡分压是 0.364 kPa。若环境中 H_2O 的分压低于此值，则有 $Q < K_p$，反应正向进行，于是 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 失水分解，即发生风化；若 H_2O 的分压高于此值，则有 $Q > K_p$，反应逆向进行，于是 Na_2SO_4 吸水，生成 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$。

已知 273 K 时 H_2O 的饱和蒸气压为 0.611 kPa。要保证 H_2O 的分压高于 0.364 kPa 以避免风化，则相对湿度要大于如下值：

$$\frac{0.364\ \text{kPa}}{0.611\ \text{kPa}} = 59.6\%$$

4.3　标准平衡常数 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系

在化学热力学基础一章中学习过用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 判据判断恒温恒压且不做非体积功的化学反应，当各种物质均处于标准状态时进行的方向。本节中将把判断的对象从“各种物质均处于标准状态”发展到“各种物质不均处于标准状态或均不处于标准状态”，讨论这时反应进行的方向。并进一步将其与比较 $K^\ominus$ 与 Q 大小的判断方法加以对比，且揭示二者之间存在内在联系。

4.3.1　化学反应等温式

设某时刻化学反应

$$a\ \text{A(aq)} + b\ \text{B(aq)} \rightleftharpoons g\ \text{G(aq)} + h\ \text{H(aq)}$$

中各物质的浓度不处于标准状态，Q 为该时刻的反应商。化学热力学中有下面关系式可以表明 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$，Q 之间的关系：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln Q \qquad (4\text{-}11)$$

式(4-11)称为化学反应等温式。这个公式的实质是通过反应商 Q 对反应的标准摩尔吉布斯自由能改变量 $\Delta_r G_m^\ominus$ 加以修正，而得到与反应商 Q 相对应时刻反应的摩尔吉布斯自由能改变量 $\Delta_r G_m$。当各种物质不处于标准状态时，反应的 $\Delta_r G_m$ 正是反应进行方向的判据。

当体系处于平衡状态时，$\Delta_r G_m = 0$，同时 $Q = K^\ominus$，此时式(4-11)变成

$$0 = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln K^\ominus$$

于是有

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus \qquad (4\text{-}12)$$

式(4-12)是一个很重要的公式，它给出了重要的热力学数据 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 之间的关系。由该式可得

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \tag{4-13}$$

从而为得到一些化学反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 提供了可行的方法。

例 4-3 查标准摩尔生成吉布斯自由能表，计算过氧化氢分解反应的标准摩尔吉布斯自由能改变量，并求 298 K 时反应的标准平衡常数。

$$H_2O_2(l) \rightleftharpoons H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

解：在化学热力学基础一章的例 2-7 中，曾查表计算 298 K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$，得到的结果是

$$\Delta_r G_m^\ominus = -116.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

将其代入式(4-13)
$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$$

得
$$\ln K^\ominus = -\frac{-116.7\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}} = 47.1$$

故 298 K 时反应的标准平衡常数 $K^\ominus = 2.85\times10^{20}$

必须注意，式(4-12)和式(4-13)中的平衡常数一定都是标准平衡常数 $K^\ominus$。利用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 通过式(4-13)求得的，也一定是标准平衡常数 $K^\ominus$，而不论实际反应是溶液相反应、气相反应还是复相反应。K_p 或 K_c 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间不存在式(4-13)所表示的关系。因此，若误将 K_p 或 K_c 当成了标准平衡常数 $K^\ominus$，则求出的不是反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

将式(4-12)代入式(4-11)，得

$$\Delta_r G_m = -RT\ln K^\ominus + RT\ln Q$$

上式可变为

$$\Delta_r G_m = RT\ln\frac{Q}{K^\ominus} \tag{4-14}$$

式(4-14)将化学反应方向的 $\Delta_r G_m$ 判据和前面提到的比较 $K^\ominus$ 与 Q 的判断方法之间的联系清楚地表示出来。

当 $Q < K^\ominus$ 时，反应正向进行　　$\Delta_r G_m < 0$

当 $Q = K^\ominus$ 时，反应达到平衡，以可逆方式进行　　$\Delta_r G_m = 0$

当 $Q > K^\ominus$ 时，反应逆向进行　　$\Delta_r G_m > 0$

至此已经讨论了在标准状态下和非标准状态下化学反应进行方向的判据。对于恒温恒压有非体积功的化学反应进行的方向，将在第10章氧化还原反应中利用原电池的电动势加以讨论。

4.3.2 几种热力学数据之间的关系

$\Delta_f G_m^\ominus$ 是物质的标准摩尔生成吉布斯自由能，即物质的生成反应的吉布斯自由能改变量，通过查表可以得到 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的数值。

利用公式

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物})$$

即可求出一个反应的标准摩尔吉布斯自由能改变量 $\Delta_r G_m^\ominus$。

$\Delta_r G_m^\ominus$ 是化学反应在标准状态下进行方式和方向的判据。通过化学反应等温式(4-11)可以将处于非标准状态的化学反应的 $\Delta_r G_m$ 求出，$\Delta_r G_m$ 可以用来判断该非标准状态下化学反应进行的方向。

$\Delta_r G_m^\ominus$ 是反应体系中各物质的浓度和分压均为标准状态数值时的 $\Delta_r G_m$，而不是平衡时的 $\Delta_r G_m$，体系平衡时 $\Delta_r G_m = 0$。这些最基本的概念对于初学者来说是容易混淆的，必须准确掌握。

$\Delta_f H_m^\ominus$ 是物质的标准摩尔生成热，即物质的生成反应的焓变，可以通过查表得到 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的数值。

利用公式

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$$

即可求出一个反应的标准摩尔焓改变量 $\Delta_r H_m^\ominus$。

$S_m^\ominus$ 是物质的标准熵，通过查表可以得到 $S_m^\ominus$ 的数值。

利用公式

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物})$$

即可求出一个反应的标准摩尔熵改变量 $\Delta_r S_m^\ominus$。

对于同一个反应，利用公式求出的 $\Delta_r G_m^\ominus$，$\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 之间的关系，反映在式(2-31)中：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

查热力学数据表，得到的同一物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$，$\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ 之间却不存在类似于式(2-31)所示的关系。

上述热力学数据之间的关系可用一张图表示，可在本章“拓展学习资源”中查看。

4.4 化学平衡的移动

根据中学阶段学习过的有关化学平衡的知识内容,已经知道在一定条件下建立的化学平衡,当外界条件变化时,平衡状态遭到破坏,从平衡状态变为不平衡状态。在改变后的条件下,可逆反应重新建立平衡。在新建立的平衡状态下,反应体系中各物质的浓度与原平衡状态下各物质的浓度不相同。

这种当外界条件改变,可逆反应从一种平衡状态转变到另一种平衡状态的过程叫做化学平衡的移动。

各种外界条件影响化学平衡的一般规律是,如果对平衡体系施加外部影响,平衡将向着减小该影响的方向移动。这就是勒夏特列(Le Chatelier)原理。

现在已经具备了足够的知识基础对化学平衡的移动,以及影响平衡移动的因素进行定量的讨论。

某化学反应处于平衡状态时,$Q=K^\ominus$,改变条件使 $Q\neq K^\ominus$,平衡被破坏,反应向正向(或逆向)进行,之后重新建立平衡,称为平衡右移(或左移)。改变温度时,$K^\ominus$发生变化,也会使 $Q\neq K^\ominus$,从而导致平衡移动。

下面从改变 Q 和 $K^\ominus$这两个方面定量地讨论化学平衡的移动。

4.4.1 浓度对化学平衡的影响

仍以例 4-1 的反应

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$$

为例来讨论浓度对化学平衡的影响。在某温度下该反应的 $K_c=9$。在例 4-1 中,已经算出当 CO 和 H_2O 的起始浓度均为 0.02 $mol\cdot dm^{-3}$时,CO 的平衡转化率为 75%。用完全相同的方法,还可以计算出当反应开始时 $c(CO)=0.02\ mol\cdot dm^{-3}$,$c(H_2O)=1\ mol\cdot dm^{-3}$时 CO 的平衡转化率。

反应物起始浓度的这种改变,相当于增大一种反应物 H_2O 的起始浓度。结果表明,另一种反应物 CO 的平衡转化率为 99.8%,与 75% 相比较,说明 CO 的转化率得到提高。在中学阶段就知道,增大一种反应物的浓度,可以使另一种反应物的转化率和利用率增大,在这里通过计算得到了定量的说明。

在平衡的体系中增大反应物的浓度时,反应商 Q 的数值因其分母增大而减小,于是使 $Q<K^\ominus$。这时平衡被破坏,反应向正向进行,重新达到平衡,即平衡右移。这种移动符合勒夏特列原理。

4.4.2 压强对化学平衡的影响

压强的变化，对于有气体参加且反应前后气体的物质的量有变化的反应的化学平衡有影响。

以 $PCl_5(g)$ 热分解反应为例，使用标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 对问题进行研究。

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

在某温度下，反应达到平衡时，有

$$K^{\ominus} = \frac{\dfrac{p(PCl_3)}{p^{\ominus}} \cdot \dfrac{p(Cl_2)}{p^{\ominus}}}{\dfrac{p(PCl_5)}{p^{\ominus}}}$$

如果将平衡体系的总压增加至原来的两倍，这时各组分的分压分别变为原来的两倍，体系处于不平衡状态，该时刻的反应商为

$$Q = \frac{\dfrac{2p(PCl_3)}{p^{\ominus}} \cdot \dfrac{2p(Cl_2)}{p^{\ominus}}}{\dfrac{2p(PCl_5)}{p^{\ominus}}} = 2K^{\ominus}$$

即 $Q>K^{\ominus}$，所以反应向左进行。随着反应的进行，$p(PCl_3)$ 和 $p(Cl_2)$ 下降，而 $p(PCl_5)$ 增大，导致 Q 逐渐减小，最终 $Q=K^{\ominus}$，体系在新的条件下重新达到平衡。从上面的分析可以看出，增大压强时，平衡向气体分子数减少的方向移动。

例 4-4 某温度下 $N_2O_4(g)$ 部分分解成 $NO_2(g)$。平衡时体系的总压为 p_0，平衡转化率为 α_1。现将总压降为 $0.1\ p_0$，试用 α_1 表示出这时的平衡转化率 α_2。

若总压较大时的平衡转化率 $\alpha_1=25\%$，试计算总压较小时的平衡转化率 α_2。

解：设反应开始时体系是 1 mol $N_2O_4(g)$。

	$N_2O_4(g)$ $\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
n_0/mol	1	0
n/mol	$1-\alpha_1$	$2\alpha_1$
摩尔分数 x	$\dfrac{1-\alpha_1}{1+\alpha_1}$	$\dfrac{2\alpha_1}{1+\alpha_1}$
分压 p	$\dfrac{1-\alpha_1}{1+\alpha_1}\cdot p_0$	$\dfrac{2\alpha_1}{1+\alpha_1}\cdot p_0$

$$K_p=\frac{[p(NO_2)]^2}{p(N_2O_4)}=\frac{\left(\frac{2\alpha_1}{1+\alpha_1}\cdot p_0\right)^2}{\frac{1-\alpha_1}{1+\alpha_1}\cdot p_0}=\frac{4\alpha_1^2 p_0}{1-\alpha_1^2}$$

同理，将总压降为 $0.1p_0$ 时，应有

$$K_p=\frac{4\alpha_2^2\times 0.1p_0}{1-\alpha_2^2}$$

由于 K_p 不受体系压强变化的影响，故有

$$\frac{4\alpha_2^2\times 0.1p_0}{1-\alpha_2^2}=\frac{4\alpha_1^2 p_0}{1-\alpha_1^2}$$

解得

$$\alpha_2=\sqrt{\frac{10\alpha_1^2}{1+9\alpha_1^2}}$$

将 $\alpha_1=25\%$ 代入上式，得

$$\alpha_2=\sqrt{\frac{10\times 0.25^2}{1+9\times 0.25^2}}=63\%$$

对于反应

$$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$$

其反应前后气体分子数目不变，在高温下反应达到平衡时，有

$$K^{\ominus}=\frac{\frac{p(CO_2)}{p^{\ominus}}\cdot\frac{p(H_2)}{p^{\ominus}}}{\frac{p(CO)}{p^{\ominus}}\cdot\frac{p(H_2O)}{p^{\ominus}}}$$

若体系的总压增大到原来的两倍，各组分的分压也分别变成原分压的两倍。这时的反应商为

$$Q=\frac{\frac{2p(CO_2)}{p^{\ominus}}\cdot\frac{2p(H_2)}{p^{\ominus}}}{\frac{2p(CO)}{p^{\ominus}}\cdot\frac{2p(H_2O)}{p^{\ominus}}}=K^{\ominus}$$

平衡没有发生移动，即改变压强对反应前后气体分子数目不变的反应的平衡状

态没有影响。

上面的推导从定量的角度证明了中学阶段已知的结论，即压强变化只是对那些反应前后气体分子数目有变化的反应的化学平衡有影响。在恒温下，增大压强，平衡向气体分子数目减少的方向移动；减小压强，平衡向气体分子数目增加的方向移动。

体积的变化，对于化学平衡也有影响。经常将体积的变化归结为浓度或压强的变化来讨论——体积增大相当于浓度减小或压强减小，而体积减小相当于浓度增大或压强增大。

4.4.3　温度对化学平衡的影响

不论浓度变化，还是压强变化，它们对化学平衡的影响都是从改变 Q 而得以实现的。温度对化学平衡的影响却是从改变平衡常数 K 而产生的。

将
$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus}$$
和
$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus}$$
两式联立，得
$$-RT\ln K^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus}$$
上式可变为
$$\ln K^{\ominus} = \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R} - \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT}$$
不同温度 T_1，T_2时分别有
$$\ln K_1^{\ominus} = \frac{\Delta_r S_{m1}^{\ominus}}{R} - \frac{\Delta_r H_{m1}^{\ominus}}{RT_1}$$
$$\ln K_2^{\ominus} = \frac{\Delta_r S_{m2}^{\ominus}}{R} - \frac{\Delta_r H_{m2}^{\ominus}}{RT_2}$$
两式相减，且近似地认为 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 均不受温度影响，得
$$\ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$
整理后得
$$\ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\cdot\frac{T_2-T_1}{T_1 T_2} \tag{4-15}$$

利用式（4-15）讨论温度变化对化学平衡的影响，即对平衡常数的影响，是很方便的。对于吸热反应，$\Delta_r H_m^{\ominus}>0$，当 $T_2>T_1$ 时，由式（4-15）可得 $K_2^{\ominus}>K_1^{\ominus}$，即平

衡常数随温度升高而增大，反应物的平衡转化率增大。所以升高温度时吸热反应的化学平衡向正反应方向移动。而当 $T_2<T_1$，即降低温度时 $K_2^\ominus<K_1^\ominus$，故吸热反应的化学平衡向逆反应方向移动。

对于放热反应，$\Delta_r H_m^\ominus<0$，当 $T_2>T_1$ 时，由式(4-15)可得 $K_2^\ominus<K_1^\ominus$，即平衡常数随温度升高而减小，升高温度平衡向逆反应方向移动。而当 $T_2<T_1$，即降低温度时 $K_2^\ominus>K_1^\ominus$，平衡向正反应方向移动。

综上所述，不论浓度变化、压强变化，还是温度变化，引起的平衡移动均符合勒夏特列原理。

式(4-15)表明了 T_1，$K_1^\ominus$，T_2，$K_2^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等热力学数据的数量关系。在已知反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的前提下，知道某一温度下的平衡常数，即可以求出另一温度下的平衡常数；也可以通过两种不同温度下的平衡常数，求出反应热。

例 4-5 已知水的汽化热为 44.0 $kJ\cdot mol^{-1}$，求 273 K 时水的饱和蒸气压。

分析：题设的过程是

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

故
$$K^\ominus=\frac{p(H_2O)}{p^\ominus}$$

暗含的一个已知条件是，水的沸点为 373 K，该温度下水的饱和蒸气压为 1.013×10^5 Pa，相对分压约为 1，即 373 K 时 $K^\ominus=1$。于是，可以根据公式

$$\ln\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\cdot\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}$$

和水的汽化热 44.0 $kJ\cdot mol^{-1}$，求出 273 K 时平衡常数和水的饱和蒸气压。

解：根据题设 $T_1=373$ K，$K_1^\ominus=1$，$T_2=273$ K 和 $\Delta_r H_m^\ominus=44.0\ kJ\cdot mol^{-1}$，代入公式得

$$\ln\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\cdot\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}=\frac{44.0\times10^3}{8.314}\times\frac{273-373}{273\times373}=-5.197$$

所以
$$\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}=5.53\times10^{-3}$$

$$K_2^\ominus=5.53\times10^{-3}\ K_1^\ominus=5.53\times10^{-3}\times1=5.53\times10^{-3}$$

由
$$K^\ominus=\frac{p(H_2O)}{p^\ominus}$$

得
$$p(H_2O)=p^\ominus K^\ominus=1.0\times10^5\ Pa\times5.53\times10^{-3}=553\ Pa$$

催化剂对反应的影响是一个动力学问题，它不改变化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$，故不影响化学平衡，只是改变化学平衡实现的时间。

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 热力学数据之间的关系 ▶ 科学家简介——勒夏特列 ▶ 例题——有利于理解化学平衡的移动 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容
▶ 视频——浓度对化学平衡的影响	
▶ 视频——温度对化学平衡的影响	

总结与思考题

4-1　如何正确理解化学反应的平衡状态？

4-2　什么是化学反应的经验平衡常数、标准平衡常数？两者之间在意义和用途上有何异同？K_p，K_c的意义各是什么？对于气相反应两者之间怎样进行换算？

4-3　什么是"化学反应等温式"？如何由化学反应等温式推导出公式

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus \quad 和 \quad \Delta_r G_m = RT\ln \frac{Q}{K^\ominus}$$

4-4　总结学习过的各种热力学数据之间的关系。

4-5　反应物浓度和外界压强如何影响化学平衡？如何将体积对化学平衡的影响归结为浓度和压强的影响？

4-6　如何推导出平衡常数与温度关系的公式 $\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$？如何用该公式讨论温度对化学平衡影响？

4-7　如何正确理解勒夏特列原理？

习题

4-1 写出下列各反应的 $K^{\ominus}$ 表达式,并写出各反应所有存在的 K_c,K_p 表达式。

(1) $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$

(2) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

(3) $H_2PO_4^-(aq) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H^+(aq)$

(4) $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$

(5) $MgCO_3(s) \rightleftharpoons MgO(s) + CO_2(g)$

(6) $CH_3COOH(l) + CH_3CH_2CH_2CH_2OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3(l) + H_2O(l)$

(7) $MgNH_4PO_4(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + NH_4^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$

(8) $HgI_2(s) + 2I^-(aq) \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}(aq)$

4-2 已知:

① $2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightleftharpoons Fe_2O_3(s)$ $\qquad K^{\ominus}(1)$

② $2FeO(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons Fe_2O_3(s)$ $\qquad K^{\ominus}(2)$

③ $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$ $\qquad K^{\ominus}(3)$

④ $Fe(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$ $\qquad K^{\ominus}(4)$

试用 $K^{\ominus}(1)$,$K^{\ominus}(2)$,$K^{\ominus}(3)$和 $K^{\ominus}(4)$表示如下反应的 $K^{\ominus}$。

$$FeO(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + Fe^{2+}(aq)$$

4-3 某温度下,将一定量固体 NH_4HS 置于一真空容器中,它将按下式分解:

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons H_2S(g) + NH_3(g)$$

平衡时总压为 68.0 kPa。

(1) 计算该分解反应的 $K^{\ominus}$;

(2) 保持温度不变,缓缓加入 NH_3 直至 NH_3 的平衡分压为 93.0 kPa,则此时 H_2S 分压是多少?体系的总压是多少?

4-4 1000 K 时,反应

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

的 $K_p = 3.4\times10^{-5}\ Pa^{-1}$,试求反应

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

在该温度下的 K_p,K_c。

4-5 27 ℃时,反应

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

实现平衡时,反应物和生成物的分压分别为 p_1 和 p_2,试写出 K_c,K_p 和 $K^\ominus$ 的表达式。若 $p^\ominus$ = 100 kPa,进一步计算出 $\frac{K_c}{K^\ominus}$ 的值。

4-6 1000 K 时,将 0.631 g 光气($COCl_2$)置于 0.472 dm^3 真空容器中,达平衡后测得其总压为 220 kPa,试求反应

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

在该温度下的平衡常数 K_c。

4-7 某温度下,100 kPa 时反应

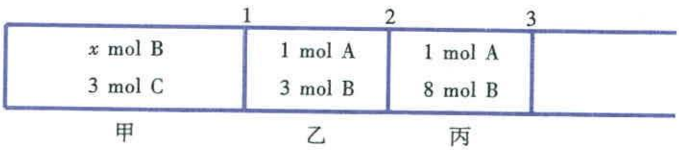
$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

的标准平衡常数 $K^\ominus = 3.06$,试求 NO_2 的平衡转化率。

4-8 如下图所示,无摩擦、无质量、无体积的活塞 1,2,3 将反应器隔成甲、乙、丙 3 部分,分别进行反应

$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$$

起始时物质的量已标在图中。某温度和 100 kPa 下实现平衡时,各部分的体积分别为 $V_甲$,$V_乙$,$V_丙$。



(1) 这时若去掉活塞 1,不会引起其他活塞移动,求算 x 值;

(2) 去掉活塞 2 后再次达到平衡时,活塞 3 向哪个方向发生了移动?试通过计算加以解释,可以假定反应的 $K^\ominus$ 等于 1。

4-9 某温度下,反应

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

的 $K_c = 8.10\times10^3$,试求 $H_2(g)$ 和 $Br_2(g)$ 的起始浓度均为 1.00 $mol\cdot dm^{-3}$ 时和 $H_2(g)$ 和 $Br_2(g)$ 的起始浓度分别为 10.00 $mol\cdot dm^{-3}$ 和 1.00 $mol\cdot dm^{-3}$ 时,Br_2 的平衡转化率。

4-10 某温度下,反应

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

的 $K_c = 0.77\ mol^{-2}\cdot dm^6$。当 $c(N_2) = 0.81\ mol\cdot dm^{-3}$,$c(H_2) = 0.32\ mol\cdot dm^{-3}$,$c(NH_3) = 0.15\ mol\cdot dm^{-3}$ 时,试用计算结果判断反应进行的方向。

4-11 查热力学数据表，计算反应

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

800 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$。进一步计算反应混合物为下列(1)，(2)两种组成时的 $\Delta_r G_m$，从而判断该两种组成时反应进行的方向。

组成	$p(SO_3)$/kPa	$p(SO_2)$/kPa	$p(O_2)$/kPa
(1)	100	10	7
(2)	150	20	8

4-12 查热力学数据表，分别计算反应

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$$

298 K 和 700 K 时的 $K^\ominus$。

4-13 273 K 时，反应

$$SrCl_2 \cdot 6H_2O(s) \rightleftharpoons SrCl_2 \cdot 2H_2O(s) + 4H_2O(g)$$

的 $K^\ominus = 6.89 \times 10^{-12}$。

(1) 试计算 $SrCl_2 \cdot 6H_2O(s)$表面 $H_2O(g)$的平衡分压；

(2) 若该温度下水的饱和蒸气压为 611 Pa，要保证 $SrCl_2 \cdot 6H_2O(s)$不失水风化，相对湿度应为多少？

4-14 根据下列热力学数据，计算 298 K 时 Hg 的饱和蒸气压和常压下 Hg 的沸点。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$
Hg(l)	0	75.9	0
Hg(g)	61.4	175	31.8

4-15 一定量的氯化铵受热按下式分解：

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

已知反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 161\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r S_m^\ominus = 250\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$，试求在 700 K 达到平衡时体系的总压。

4-16 某温度时将 2.00 mol PCl_5 与 1.00 mol PCl_3 相混合，发生反应

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡时总压为 202 kPa，$PCl_5(g)$转化率为 91%，试求该温度下反应的平衡常数 K_p 和 $K^\ominus$。

4-17 在 318 K 条件下向容积为 1.00 dm^3 真空容器中充入 6.00×10^{-3} mol N_2O_4 气体，反应

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

达到平衡后体系的总压为 25.9 kPa。

(1) 试计算该温度下 N_2O_4的解离度 α 和此反应的平衡常数 $K^\ominus$；

（2）已知该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 72.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试计算 100 ℃时反应的 $K^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$。

4-18　在一定温度和压强下，一定量的 $PCl_5(g)$ 有 50% 解离为 $PCl_3(g)$ 和 $Cl_2(g)$ 时达到平衡，总体积为 1 dm^3。试判断下列条件下，$PCl_5(g)$ 的解离度是增大、减小还是不变？

（1）减压使总体积变为 2 dm^3；

（2）保持压强不变，加入氮气使总体积增至 2 dm^3；

（3）保持体积不变，加入氮气使压强增加 1 倍；

（4）保持压强不变，加入氯气使总体积变为 2 dm^3；

（5）保持体积不变，加入氯气使压强增加 1 倍。

4-19　1.013×10^5 Pa 时水的沸点为 373 K，若水的汽化热为 44.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试给出水的饱和蒸气压 p 与热力学温度 T 的函数关系式。

4-20　已知在 2600 K 及 3000 K 时，W(s) 的饱和蒸气压分别为 7.213×10^{-5} Pa 和 9.173×10^{-3} Pa，试计算：

（1）W(s) 的摩尔升华热 $\Delta H_m^\ominus$；

（2）3200 K 时 W(s) 的饱和蒸气压。

4-21　反应

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

的标准摩尔反应热为 $1.29\times10^2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。若 303 K 时 $K^\ominus = 1.66\times10^{-5}$，试计算 393 K 时的 $K^\ominus$。

4-22　反应

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

200 ℃时标准平衡常数 $K_1^\ominus = 0.64$，400 ℃时标准平衡常数 $K_2^\ominus = 6.0\times10^{-4}$，据此求该反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $NH_3(g)$ 的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$。

4-23　标准状态下的某化学反应，$\Delta_r H_m^\ominus > 0$，$\Delta_r S_m^\ominus < 0$。根据勒夏特列原理，升高温度时平衡右移；但根据公式

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 将增大，不利于反应向右进行。哪一种判断是正确的？

4-24　KOH 的溶解度很大，常温下约为 110 g/(100 g H_2O)。所以将几粒固体 KOH 放入 100 g 水中，可以溶解，且过程明显放热。又有实验事实表明，KOH 的溶解度随温度升高而增大。从勒夏特列原理考虑，以上两种实验现象似乎矛盾。试给出合理解释。

第 4 章习题参考答案

5

原子结构和元素周期律

目　录

5.1　近代原子结构理论 …… 145
5.1.1　原子有核模型的建立 …… 145
5.1.2　玻尔理论 …… 146
1. 氢原子光谱 …… 146
2. 普朗克的量子论 …… 147
3. 玻尔理论 …… 147
5.2　微观粒子运动的特殊性 …… 149
5.2.1　微观粒子的波粒二象性 …… 149
5.2.2　不确定原理 …… 150
5.2.3　微观粒子运动的统计规律 …… 151
5.3　核外电子运动状态的描述 …… 151
5.3.1　薛定谔方程 …… 151
5.3.2　量子数的概念 …… 154
1. 主量子数 n …… 155
2. 角量子数 l …… 155
3. 磁量子数 m …… 156
4. 自旋磁量子数 m_s …… 157
5.3.3　用图形描述核外电子的运动状态 …… 158
1. 电子云图 …… 158
2. 径向分布图 …… 159
3. 角度分布图 …… 161
5.4　核外电子的排布 …… 164
5.4.1　影响轨道能量的因素 …… 164
5.4.2　多电子原子的能级 …… 167
1. 鲍林的原子轨道能级图 …… 167
2. 科顿原子轨道能级图 …… 168

5.4.3 核外电子的排布 …… 169
1. 排布规则 …… 169
2. 电子的排布 …… 171
5.5 元素周期表 …… 175
5.5.1 元素的周期 …… 176
5.5.2 元素的族 …… 177
5.5.3 元素的分区 …… 177
5.6 元素基本性质的周期性 …… 179
5.6.1 原子半径 …… 179
1. 原子半径的定义 …… 179
2. 原子半径的变化规律 …… 179
5.6.2 电离能 …… 181
5.6.3 电子亲和能 …… 183
5.6.4 电负性 …… 184
拓展学习资源 …… 186
总结与思考题 …… 186
习题 …… 187

第 5 章

原子结构和元素周期律

5.1 近代原子结构理论

5.1.1 原子有核模型的建立

古希腊哲学家德谟克利特(Democritus)在公元前 5 世纪指出,每一种物质是由一种原子构成的;原子是物质最小的、不可再分的、永存不变的粒子。原子"atom"一词源于希腊语,原意是"不可再分的部分"。

直到 18 世纪末至 19 世纪初,随着质量守恒定律、当量定律、倍比定律等的发现,人们对原子的概念有了新的认识。1803 年,英国人道尔顿提出了化学原子论。其主要观点为,每一种元素有一种原子;同种元素的原子质量相同,不同种元素的原子质量不相同;物质的最小单位是原子,原子不能再分;一种原子不会转变成为另一种原子;化学反应只是改变了原子的结合方式,使反应前的物质变成了反应后的物质。道尔顿的原子论解释了一些化学现象,极大地推动了化学的发展,特别是他提出了原子量的概念,为化学进入定量阶段奠定了基础。但是这一理论没能阐明原子的结构与组成,因此不能解释同位素的存在,也没有说明原子与分子的区别。

19 世纪末至 20 世纪初,在电子、质子、放射性等一批重大发现的基础上,人们建立了现代原子结构模型。

虽然人类很早就从自然现象中了解了电的性质,但对电的本质认识是从 18 世纪末对真空放电技术的研究开始的。1879 年,英国人克鲁克斯(Crookes)发现了阴极射线。到 1897 年,英国人汤姆孙(Thomson)进行了测定阴极射线荷质比的低压气体放电实验,证实阴极射线就是带负电荷的电子流,并得到电子的荷质比 $e/m=1.758\ 8\times10^{8}\ \mathrm{C\cdot g^{-1}}$。1909 年,美国人密立根(Millikan)通过他著名的油滴实验,测出了一个电子的电荷量为 1.602×10^{-19} C,通过电子的荷质比得到电子的质量 $m=9.11\times10^{-31}$ kg。

放射性的发现是19世纪末自然科学的另一重大发现。1895年,德国人伦琴(Röntgen)首先发现了X射线。这种射线最初是由真空放电管中高能量的阴极射线撞击玻璃管壁而产生的,用高速电子流轰击阳极靶也可产生X射线。X射线能穿过一定厚度的物质,能使荧光物质发光、感光材料感光,也能使空气电离。1896年,法国人贝克勒尔(Becquerel)对几十种荧光物质进行实验,意外地发现了铀的化合物放射出一种新型射线。法国人玛丽·居里(Marie Curie)以铀的放射性为基础进行研究,陆续发现了放射性元素镭、钋等。

1911年,英国人卢瑟福(Rutherford)根据 α 粒子散射的实验,提出了新的原子模型,称为行星系式原子模型或有核原子模型。该模型认为原子中有一个极小的核,称为原子核,但它几乎集中了原子的全部质量,带有若干个正电荷。而数量和核电荷数相等的电子在原子核外绕核运动,就像行星绕太阳旋转一样,构成一个相对永恒的体系。英国人莫塞莱(Moseley)在1913年证实了原子核的正电荷数等于核外电子数,也等于该原子在元素周期表中的原子序数。虽然早在1886年德国人戈德斯坦(Goldstein)在高压放电实验中发现了带正电荷粒子的射线,直到1920年人们才将带正电荷的氢原子核称为质子。1932年,英国人查德威克(Chadwick)进一步发现穿透性很强但不带电荷的粒子流,即中子。后来的实验证明,中子也是构成原子核的粒子之一。至此才真正形成了经典的原子模型。

5.1.2 玻尔理论

1. 氢原子光谱

任何原子被激发时,都可以给出原子光谱,而且每种原子都有自己的特征光谱。这使人们意识到原子光谱与原子结构之间势必存在着一定的关系。

氢的线状光谱是最简单的一种原子光谱。氢原子光谱的特点是在可见区有4条比较明显的谱线,通常用 H_α,H_β,H_γ,H_δ 来表示。

1885年,瑞士人巴尔末(Balmer)提出了下式:

$$\lambda = B\frac{n^2}{n^2-4} \tag{5-1}$$

作为 H_α,H_β,H_γ,H_δ 4条谱线的波长通式。式中 λ 为波长,B 为常数。当 n 分别等于3,4,5,6时,式(5-1)将分别给出这几条谱线的波长。可见区的这几条谱线被命名为巴尔末线系。

1913年,瑞典人里德伯(Rydberg)找出了能概括谱线的波数之间普遍联系的经验公式:

$$\sigma = R_H\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \tag{5-2}$$

式(5-2)称为里德伯公式。式中 σ 为波数，它是波长 λ 的倒数，若以 cm^{-1} 为单位则波数是指 1 cm 的长度相当于多少个波长，R_H 称为里德伯常量，其值为 $1.097\times10^7\ m^{-1}$，n_1 和 n_2 为正整数，且 $n_2>n_1$。后来在紫外区发现的莱曼(Lyman)线系、在红外区发现的帕邢(Paschen)线系等谱线的波数也都很好地符合里德伯公式。

当人们试图利用卢瑟福的有核原子模型从理论上解释氢原子光谱时，这一原子模型受到了强烈的挑战。

2. 普朗克的量子论

1900 年，德国人普朗克(Planck)提出了著名的量子论。普朗克认为在微观领域能量是不连续的，物质吸收或放出的能量总是一个最小的能量单位的整倍数。这个最小的能量单位称为能量子。1905 年，爱因斯坦(Einstein)在解释光电效应时，提出了光子论。爱因斯坦认为能量以光的形式传播时，其最小单位称为光量子，也叫光子。光子能量的大小与光的频率成正比：

$$E = h\nu \tag{5-3}$$

式中 E 为光子的能量，ν 为光子的频率，h 为普朗克常量，其值为 $6.626\times10^{-34}\ J\cdot s$。物质以光的形式吸收或放出的能量只能是光子能量的整数倍。

电荷量的最小单位是一个电子的电荷量。

以上的说法可概括为一句话，在微观领域中能量、电荷量是量子化的。量子化是微观领域物理量的重要特征，后面还将了解到更多的量子化的物理量。

3. 玻尔理论

1913 年，丹麦人玻尔(Bohr)在普朗克量子论、爱因斯坦光子论和卢瑟福有核原子模型的基础上，提出了新的原子结构理论，即著名的玻尔理论。玻尔理论解释了当时的氢原子线状光谱，既说明了谱线产生的原因，也说明了谱线的波数所表现出的规律性。

玻尔理论认为，核外电子在特定的原子轨道上运动，轨道具有固定的能量 E。电子所在的原子轨道离核越远，其能量越大。玻尔计算了氢原子的原子轨道的能量，结果如下：

$$E = -\frac{13.6}{n^2}\ eV \tag{5-4}$$

式中 eV 是微观领域常用的能量单位，称为电子伏特，等于 1 个电子的电荷量

1.602×10^{-19} C 与 1 V 电势差的乘积，$1\ \text{eV}=1.602\times10^{-19}$ J。

将 n 值 1,2,3,…分别代入式(5-4)，得

$$n=1\text{ 时},\quad E_1=-\frac{13.6}{1^2}\ \text{eV}$$

$$n=2\text{ 时},\quad E_2=-\frac{13.6}{2^2}\ \text{eV}$$

$$n=3\text{ 时},\quad E_3=-\frac{13.6}{3^2}\ \text{eV}$$

随着 n 的增大，原子轨道中的电子离核越来越远，电子的能量以量子化的方式逐渐增加。当 $n\rightarrow\infty$ 时，电子离核无限远，成为自由电子，脱离原子核的作用，能量 $E=0$。

玻尔理论认为，电子在轨道上绕核运动时，并不放出能量。因此，在通常的条件下氢原子是不会发光的。同时，氢原子也不会因为电子坠入原子核而自行毁灭。

原子中的各电子尽可能在离核最近的轨道上运动，即原子和电子处于基态。受到外界能量激发时电子可以跃迁到离核较远的、能量较高的轨道上，这时原子和电子处于激发态。处于激发态的电子不稳定，可以跃迁回低能量的轨道上，并以光子形式放出能量，光的频率取决于轨道的能量之差：

$$h\nu=E_2-E_1\quad\text{或}\quad\nu=\frac{E_2-E_1}{h}\tag{5-5}$$

式中 E_2 为高能量轨道的能量，E_1 为低能量轨道的能量，ν 为频率，h 为普朗克常量。将式(5-4)代入式(5-5)，得

$$\nu=-\frac{13.6}{h}\left(\frac{1}{n_2^2}-\frac{1}{n_1^2}\right)\ \text{eV}\tag{5-6}$$

将式(5-6)中的频率换算成波数，即得式(5-2)里德伯公式：

$$\sigma=R_{\text{H}}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

玻尔理论对于代表氢原子线状光谱规律性的里德伯经验公式的解释是令人满意的。

玻尔理论极其成功地解释了氢原子光谱，但它的原子模型仍然有局限性。玻尔理论虽然引用了普朗克的量子论，但在计算氢原子的轨道半径时，仍是以经典力学为基础的，因此它不能正确反映微观粒子运动的规律，所以它为后来发展

起来的量子力学和量子化学所取代势所必然。

5.2 微观粒子运动的特殊性

5.2.1 微观粒子的波粒二象性

17 世纪末，牛顿(Newton)和惠更斯(Huygens)分别提出了光的粒子说和波动说，但光的本质是波还是粒子一直争论不休。直到 20 世纪初，人们才逐渐认识到光既具有波的性质又具有粒子的性质，即光具有波粒二象性。

将式(5-3)光子的能量和频率之间的关系式

$$E=h\nu$$

与相对论中的质能联系定律公式

$$E=mc^2$$

联立，得

$$mc^2=h\nu \tag{5-7}$$

以 p 表示光子的动量，则

$$p=mc \tag{5-8}$$

将式(5-8)代入式(5-7)，整理得

$$p=\frac{h\nu}{c} \quad 或 \quad p=\frac{h}{\lambda} \tag{5-9}$$

式(5-9)的左边是表征粒子性的物理量动量 p，右边是表征波动性的物理量波长 λ。所以式(5-9)很好地揭示了光的波粒二象性本质。

1924 年，法国人德布罗意(de Broglie)提出了微观粒子具有波粒二象性的假设，并预言了高速运动的电子的物质波的波长：

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv} \tag{5-10}$$

式中 h 是普朗克常量，p 是电子的动量，m 是电子的质量，v 是电子的速度。

1927 年，美国物理学家戴维孙(Davisson)和革末(Germer)及英国人汤姆孙分别进行了电子衍射实验，当高速电子流穿过薄晶体片投射到感光屏幕上，得到一系列明暗相间的环纹，这些环纹正像单色光通过小孔发生衍射的现象一样。电子衍射实验证实了德布罗意的假设——微观粒子具有波粒二象性。

波粒二象性这一微观粒子运动区别于宏观物体运动的本质特征，致使描述微观粒子的运动不能使用经典的牛顿力学，而要用量子力学。

5.2.2　不确定原理

在经典力学体系中，研究宏观物体的运动规律曾涉及匀速直线运动、变速直线运动、圆周运动、平抛或斜抛运动等。人们总能找到运动物体的位移 x 与时间 t 的函数关系 $x=F(t)$，以及速度 v 与时间 t 的函数关系 $v=f(t)$。于是能同时准确地知道某一时刻运动物体的位置和速度及具有的动量 p。

1927 年，德国人海森伯(Heisenberg)提出不确定原理，对具有波粒二象性的微观粒子的运动进行了描述。该原理的数学表达式为

$$\Delta x \cdot \Delta p \geqslant \frac{h}{4\pi} \tag{5-11}$$

或

$$\Delta x \cdot \Delta v \geqslant \frac{h}{4\pi m} \tag{5-12}$$

式中 Δx 为微观粒子位置的测量偏差，Δp 为微观粒子动量的测量偏差，Δv 为微观粒子运动速度的测量偏差。不确定原理说明了微观粒子具有波粒二象性，它的运动完全不同于宏观物体沿着轨道运动的方式，因此不可能同时测定它的空间位置和动量。式(5-11)说明，位置的测量偏差和动量的测量偏差之积不小于常数$\frac{h}{4\pi}$。微观粒子位置的测量偏差 Δx 越小，则相应的动量的测量偏差 Δp 就越大。

式(5-12)中的测量偏差之积$\frac{h}{4\pi m}$，其数值大小取决于质量 m，因此对于宏观物体和微观粒子差别极大。

对于电子来说，其 $m=9.11\times10^{-31}$ kg，$\frac{h}{4\pi m}$的数量级为 10^{-5}。原子半径的数量级为 10^{-10} m 左右，因此核外电子位置的测量偏差 Δx 不可以大于 10^{-12} m，这时其速度的测量偏差 Δv 一定大于 10^{7} m·s^{-1}。这个偏差过大，已接近光速，根本无法接受。

但是对于 $m=0.01$ kg 的宏观物体，例如子弹，$\frac{h}{4\pi m}$的数量级为 10^{-33}。假设位置的测量偏差 Δx 达到 10^{-9} m，这个精度完全满足要求，其速度的测量偏差 Δv 尚可以达到 10^{-24} m·s^{-1}。这个偏差已经小到在宏观上无法察觉的程度了。

不确定原理说明了微观粒子运动有其特殊的规律，不能用经典力学讨论微观粒子的运动，这种特殊的规律是由微观粒子自身的本质所决定的。

5.2.3 微观粒子运动的统计规律

宏观物体的运动遵循经典力学原理。而不确定原理说明，具有波粒二象性的微观粒子不能同时测准其位置和动量，因此不能找到类似宏观物体的运动轨道。那么微观粒子的运动遵循的规律是什么呢？

前面提到的戴维孙和革末，以及汤姆孙所做的电子衍射实验，实验结果是在屏幕上得到明暗相间的衍射环纹。假设控制该实验的速度，使电子一个一个地射出，这时屏幕上会出现一个一个的亮点，忽上忽下，忽左忽右，毫无规律可言，难以预测下一个电子会击中什么位置。这是电子的粒子性的表现。但随着时间的推移，亮点的数目逐渐增多，其分布开始呈现规律性——得到明暗相间衍射环纹。这是电子的波动性的表现。所以说，电子的波动性可以看成电子的粒子性的统计结果。

这种统计结果表明，对于微观粒子的运动，虽然不能同时准确地测出单个微观粒子的位置和动量，但它在空间某个区域内出现的机会的多与少，即出现的概率的大小，却是符合统计规律的。从电子衍射的环纹看，明纹就是电子出现机会多的区域，而暗纹就是电子出现机会少的区域。所以说，电子的运动可以运用统计规律进行研究。

要研究电子出现的空间区域，则要去寻找一个函数，用该函数的图像与这个空间区域建立联系。这种函数就是微观粒子运动的波函数 ψ。

1926 年，奥地利人薛定谔(Schrödinger)建立了著名的微观粒子的波动方程，即薛定谔方程。描述微观粒子运动状态的波函数 ψ，就是解薛定谔方程求出的。

5.3 核外电子运动状态的描述

5.3.1 薛定谔方程

薛定谔方程是一个二阶偏微分方程：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0 \qquad (5-13)$$

式中波函数 ψ 是 x,y,z 的函数，E 是体系的能量。求解薛定谔方程，最终就是要得到描述微观粒子运动的波函数 ψ 和微观粒子在该状态下的能量 E。式中 V 是势能，它和被研究微观粒子的具体环境有关，m 是微观粒子的质量。这是求解薛定谔方程的已知条件。π 是圆周率，h 是普朗克常量。∂ 是偏微分运算符号。

代数方程的解是一个数；常微分方程的解是一组单变量函数；偏微分方程的解是一系列多变量函数。薛定谔方程是二阶偏微分方程，它的解将是一系列多变量的波函数 ψ 的具体表达式。而和这些波函数的图像相关的空间区域，与所描述的微观粒子出现的概率密切相关。

薛定谔方程的求解涉及较深的数学知识，这是后续课程的内容。在这里只简要地说明解薛定谔方程的主要步骤，而着重讨论该方程的解——波函数 ψ。

不同的体系，在薛定谔方程中主要体现在势能 V 的不同表达式上。原子核外电子的势能 V 可由下式表达：

$$V=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

式中 Z 为核电荷数，e 是元电荷，ε_0 为真空介电常数，r 为电子与核的距离。若以核的位置为坐标系原点，则

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

于是，势能 V 将涉及全部 3 个变量。为了使势能项涉及尽可能少的变量，以便于求解方程的运算，故需将在三维直角坐标系中的薛定谔方程式(5-13)变换成在球坐标系中的形式。

球坐标系中用 3 个变量 r,θ,ϕ 表示空间位置，见图 5-1。

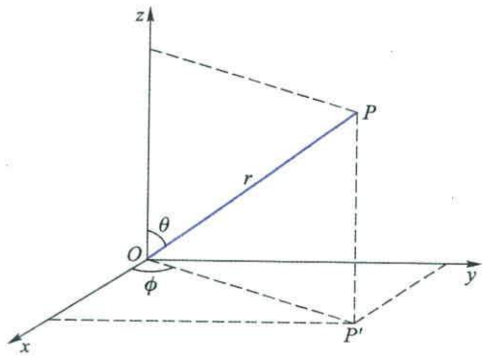


图 5-1　球坐标系与直角坐标系的关系

r 表示空间一点 P 到球心 O 的距离，取值范围 $0\sim\infty$；

θ 表示 OP 与 z 轴的夹角，取值范围 $0\sim\pi$；

ϕ 表示 OP 在 xOy 平面内的投影 OP' 与 x 轴的夹角，取值范围 $0\sim 2\pi$。

直角坐标系的变量与球坐标系的变量之间的关系为

$$x=r\ \sin\theta\ \cos\phi$$
$$y=r\ \sin\theta\ \sin\phi$$
$$z=r\ \cos\theta$$
$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

坐标变换后，得到的球坐标系中的薛定谔方程为

$$\left[\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial^2\phi}\right]\psi+$$
$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0 \tag{5-14}$$

可以看到，经过变换之后，势能项只涉及一个变量 r。

坐标变换之后还要进行变量分离，即将含有 3 个变量 r,θ,ϕ 的偏微分方程，化成 3 个各含一个变量的常微分方程。在解这 3 个常微分方程求 $R(r)$，$\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 的过程中，为了保证解的合理性，需引入 3 个参数 n,l 和 m，且必须满足下列条件：

$m=0,\pm1,\pm2,\cdots;l=0,1,2,\cdots$，且 $l\geqslant|m|$；n 为正整数，且 $n-1\geqslant l$。

由解得的 $R(r)$，$\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 即可表示出波函数 $\psi(r,\theta,\phi)$：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{5-15}$$

令

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{5-16}$$

则式(5-15)可以写成如下形式：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi) \tag{5-17}$$

式中 $R(r)$ 称为波函数的径向部分，$Y(\theta,\phi)$ 称为波函数的角度部分。

波函数 ψ 是一个 3 变量 r,θ,ϕ 和 3 参数 n,l,m 的函数。下面是几个简单波函数的例子。

当 $n=1,l=0,m=0$ 时：

$$\psi_{1,0,0}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{a_0}} \tag{5-18}$$

当 $n=2,l=0,m=0$ 时：

$$\psi_{2,0,0}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{2a_0}} \tag{5-19}$$

当 $n=2, l=1, m=0$ 时：

$$\psi_{2,1,0}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r \mathrm{e}^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta \tag{5-20}$$

而当 $n=3, l=2, m=1$ 时：

$$\psi_{3,2,1}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^{2} \mathrm{e}^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta\cos\theta\cos\phi \tag{5-21}$$

式(5-18)~式(5-21)中，a_0 为玻尔半径，后面还将具体说明。

对应于一组合理的 n,l,m 取值，则有一个确定的波函数：

$$\psi(r,\theta,\phi)_{n,l,m}$$

波函数 ψ 是量子力学中用以描述核外电子运动状态的函数，叫做原子轨道(orbital)。波函数所表示的原子轨道代表核外电子的一种运动状态，是表示电子运动状态的一个函数。它和经典力学中的轨道(orbit)意义不同，它没有物体在运动中走过的轨迹的含义。上面提到的 $\psi_{1,0,0}$ 就是 1s 轨道，也表示为 ψ_{1s}；$\psi_{2,0,0}$ 就是 2s 轨道，即 ψ_{2s}；$\psi_{2,1,0}$ 就是 $2p_z$ 轨道，即 ψ_{2p_z}。有的原子轨道是波函数的线性组合，例如 ψ_{2p_x} 和 ψ_{2p_y} 就是 $\psi_{2,1,1}$ 和 $\psi_{2,1,-1}$ 的线性组合：

$$\psi_{2p_x}=\frac{\sqrt{2}}{2}\psi_{2,1,1}+\frac{\sqrt{2}}{2}\psi_{2,1,-1}$$

$$\psi_{2p_y}=\frac{\sqrt{2}}{2\mathrm{i}}\psi_{2,1,1}-\frac{\sqrt{2}}{2\mathrm{i}}\psi_{2,1,-1}$$

在解薛定谔方程，求得 $\psi(r,\theta,\phi)$ 的表达式的同时，还将同时得到对应于每一个 $\psi(r,\theta,\phi)_{n,l,m}$ 的特有的能量 E 值。对于氢原子：

$$E=-13.6\times\frac{1}{n^2}\ \mathrm{eV} \tag{5-22}$$

对于类氢离子，即 He^+，Li^{2+} 等只有一个电子的离子：

$$E=-13.6\times\frac{Z^2}{n^2}\ \mathrm{eV} \tag{5-23}$$

式中 n 为参数，Z 为核电荷数。

5.3.2　量子数的概念

对应于一组合理的 n,l,m 取值则有一个确定的波函数

$$\psi(r,\theta,\phi)_{n,l,m}$$

其中 n,l,m 称为量子数,因为它们决定着波函数所描述的电子及电子所在原子轨道的某些物理量的量子化情况。如电子的能量、角动量,原子轨道离原子核的远近,原子轨道的形状和它在空间的取向等,就可以由量子数 n,l,m 来说明。

1. 主量子数 n

主量子数 n 的取值为 1,2,3,4,5,6,…正整数,在光谱学中分别用大写英文字母 K,L,M,N,O,P,…代表。从氢原子和类氢离子的能量公式

$$E=-13.6\times\frac{Z^2}{n^2}\ \text{eV}$$

可以看出,主量子数 n 决定氢原子和类氢离子中电子的能量 E。由于 n 只能取特定的几个值,所以决定了能量 E 的量子化。n 越大,能量 E 越高。当 n 趋近于无穷大时,$E=0$,这是自由电子的能量。但是对于多电子原子,核外电子的能量除了取决于主量子数 n 以外,还与其他因素有关。

主量子数 n 的另一个重要意义,是描述原子中电子出现概率最大区域离核的远近。$n=1$,代表第一层,这是离核最近的电子层;$n=2$,代表第二层;$n=3$,代表第三层。n 值越大,离核越远。

2. 角量子数 l

角量子数 l 的取值为 0,1,2,3,4,…,$(n-1)$,对应的光谱学符号为 s,p,d,f,g 等。即角量子数 l 的取值受主量子数 n 的限制,只能取从 0 到$(n-1)$的整数,共有 n 个值。

电子绕核运动时,除具有一定的能量外,还具有一定的角动量 M。角动量是矢量,是转动的动量。电子绕核运动的角动量的大小也是量子化的,其绝对值 $|M|$ 由角量子数 l 决定:

$$|M|=\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)} \tag{5-24}$$

角量子数 l 的另一物理意义是,在多电子原子中,电子的能量 E 不仅取决于 n,而且与 l 有关。即多电子原子中电子的能量由 n 和 l 共同决定。n 相同,l 不同的原子轨道,角量子数 l 越大的,其能量 E 越大。例如:

$$E_{4s}<E_{4p}<E_{4d}<E_{4f}$$

但是单电子体系,如氢原子,其能量 E 不受 l 的影响,只和 n 有关。即

$$E_{ns}=E_{np}=E_{nd}=E_{nf}$$

角量子数 l 决定原子轨道的形状。例如，$n=4$ 时，l 有 4 种取值 0，1，2 和 3，它们分别代表核外第四层的 4 种形状不同的原子轨道：

$l=0$，表示 s 轨道，即 4s 轨道，形状为球形；

$l=1$，表示 p 轨道，即 4p 轨道，形状为哑铃形；

$l=2$，表示 d 轨道，即 4d 轨道，形状为花瓣形；

$l=3$，表示 f 轨道，即 4f 轨道，形状更复杂。

由此可知，在第四层上，共有 4 种不同形状的轨道。在 n 相同的同层中不同形状的轨道称为亚层，也叫分层。就是说核外第四层有 4 个亚层或分层。因此，角量子数 l 的不同取值代表同一电子层中具有不同形状的亚层或分层。

3. 磁量子数 m

磁量子数 m 的取值为 $0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots, \pm l$。即磁量子数 m 的取值受角量子数 l 的影响，从 0 到 $\pm l$，共有 $(2l+1)$ 个值。

电子绕核运动的角动量 M，不仅其大小是量子化的，而且角动量 M 在 z 轴上的分量 M_z 也是量子化的，该分量的大小由磁量子数 m 决定：

$$M_z = m\frac{h}{2\pi} \tag{5-25}$$

角动量 M 在 z 轴上的分量 M_z 的大小，可以说明角动量矢量在空间的取向。当 $l=1$ 时，由式（5-24）得

$$|M| = \sqrt{2}\frac{h}{2\pi}$$

磁量子数只有 $m=0, m=+1, m=-1$ 3 种取值，因此角动量 M 在 z 轴上的分量 M_z 只有 3 种相应的取值，分别为 $0, \frac{h}{2\pi}, -\frac{h}{2\pi}$。

以角动量矢量的模 $|M| = \sqrt{2}\frac{h}{2\pi}$ 为半径，以坐标原点 O 为圆心画圆，如图 5-2 所示。当 $m=1$，角动量 M 在 z 轴上的分量为 $\frac{h}{2\pi}$ 时，角动量 M 的取向只能是 OA，M 与 z 轴的夹角为 θ。求出角动量 M 与 z 轴的夹角，就相当于解决了角动量的方向问题。

因为
$$\cos\theta = \frac{\frac{h}{2\pi}}{\sqrt{2}\frac{h}{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

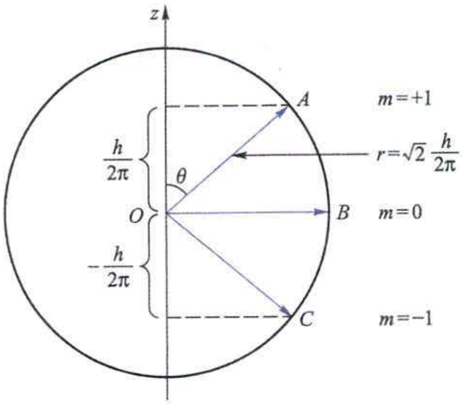


图 5-2 角动量 M 的空间取向

所以 $$\theta=45^\circ$$

同理，$m=-1$ 时，角动量为 OC，其与 z 轴的夹角 $\theta=135^\circ$；$m=0$ 时，角动量为 OB，其与 z 轴的夹角 $\theta=90^\circ$。

磁量子数 m 的另一物理意义是决定原子轨道在核外空间中的分布方向。

角量子数 $l=0$ 时，表示形状为球形的 s 轨道，这时磁量子数 m 只有一种取值 0，故轨道在核外空间中只有一种分布方向，即以核为球心的球形分布。$l=1$ 时，表示形状为哑铃形的 p 轨道，m 有 3 种取值 0，+1 和 −1，说明 p 轨道在核外空间中有 3 种不同的分布方向，即沿 x 轴分布、沿 y 轴分布和沿 z 轴分布。

磁量子数 m 一般与原子轨道的能量无关。所以 3 种不同取向的 p 轨道，其能量相等。可以说沿 x 轴、沿 y 轴和沿 z 轴分布的 3 种 p 轨道能量简并，或者说 p 轨道是三重简并的，或者说 p 轨道的简并度为 3。

$l=2$ 时，m 有 5 种取值 0，+1，−1，+2 和 −2，表示形状为花瓣形的 d 轨道，在核外空间中有 5 种不同的分布方向。这 5 种 d 轨道能量简并。$l=3$ 的 f 轨道，在空间有 7 种不同的分布方向，形状更复杂，简并度为 7。

n,l,m 一组 3 个量子数可以决定一个电子所在的原子轨道离核的远近、形状和分布方向。例如，由 $n=1,l=0,m=0$ 所表示的原子轨道位于核外第一层，呈球形对称分布，即 1s 轨道；由 $n=3,l=2,m=1$ 所表示的原子轨道位于核外第三层，呈花瓣形，即 5 种 3d 轨道之一；若 $n=3,l=2,m=0$，则表示 $3d_{z^2}$ 轨道。

4. 自旋磁量子数 m_s

在前面介绍氢原子光谱时，玻尔理论成功地解释了氢原子光谱的产生及其规律性。使用分辨率较强的分光镜观察氢原子光谱时，会发现每一条谱线又分裂为几条波长相差甚微的谱线，即得到氢原子光谱的精细结构。例如，当电子由

2p 轨道跃迁到 1s 轨道得到的不是一条谱线，而是靠得很近的两条谱线。这一现象不但无法用玻尔理论解释，也无法用 n,l,m 3 个量子数进行解释。因为 2p 和 1s 都只是一个能级，这种跃迁只能产生一条谱线。直到 1925 年人们才认识到电子除了绕核做运动之外，还有自身旋转运动，具有自旋角动量。电子自旋角动量沿外磁场方向的分量 M_s 的大小，由自旋磁量子数 m_s 决定：

$$M_s = m_s \frac{h}{2\pi} \tag{5-26}$$

m_s 的取值只有两个，即 $m_s = \pm\frac{1}{2}$，所以 M_s 也是量子化的。因此，电子的自旋方式只有两种，通常用↑和↓表示。正是由于 n,l,m 3 个量子数对应相同的电子具有两种不同的自旋方式，才导致了氢原子光谱的精细结构。

综上所述，n,l,m 一组 3 个量子数可以决定一个原子轨道。但原子中每个电子的运动状态则必须用 n,l,m,m_s 4 个量子数来描述。4 个量子数确定之后，电子在核外空间的运动状态就确定了。

5.3.3 用图形描述核外电子的运动状态

1. 电子云图

具有波粒二象性的电子并不像宏观物体那样，沿着固定的轨道运动。虽然不可能同时准确地测定核外某电子在某一瞬间所处的位置和运动速度，但是能用统计的方法去讨论该电子在核外空间某一区域内出现机会的多少。

电子在核外空间某个区域内出现的机会称为概率。电子衍射实验中，衍射环纹的亮环处电子出现的机会多，即概率大；而暗环处电子出现的机会较少，即概率较小。

电子在空间某单位体积内出现的概率称为概率密度，电子在核外空间某区域内出现的概率等于概率密度与该区域体积的乘积，当然这只有在概率密度相等的前提下才成立。

电子运动的状态由波函数 $\psi(r,\theta,\phi)$ 描述，波函数 $\psi(r,\theta,\phi)$ 没有很明确的物理意义，但 $|\psi(r,\theta,\phi)|^2$ 的物理意义却十分明确。$|\psi|^2$ 表示空间一点 $P(r,\theta,\phi)$ 处单位体积内电子出现的概率，即该点处的概率密度，据此可以计算电子在某个已知区域内出现的概率。

对于原子核外的一个电子的运动，例如氢的 1s 电子，还可以用图 5-3(a) 所示的电子云图，以统计性规律描述电子经常出现的区域，这是核外的一个球形空间。电子云图可以表示电子在核外空间出现的概率密度，图中小黑点密集的地方概率密度大，在那些区域里电子出现的概率则大。由此可见，电子云就是概率

密度的形象化图示，也可以说电子云图是$|\psi|^2$的图像。

处于不同运动状态的电子，它们的波函数ψ各不相同，其$|\psi|^2$也当然各不相同，表示$|\psi|^2$的图像即电子云图当然也不一样。从图 5-3(b)看出，p 电子云呈无柄的哑铃形状，小黑点的疏密不同表示 p 电子在核外的概率密度的不同。



(a) (b)

图 5-3 电子云图

除了电子云图外，还有两种概率密度分布的图示法。下面以氢原子核外 1s 电子的概率密度为例作简单的介绍。

将核外空间中电子出现概率密度相等的点用曲面连接起来，这样的曲面叫做等概率密度面。如图 5-4 所示，1s 电子的等概率密度面是一系列的同心球面，球面上标的数值是概率密度的相对大小。

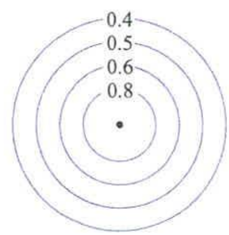


图 5-4 1s 电子的等概率密度面

画出一个等概率密度面，使电子在该球面以内出现的概率占了绝大部分，如占 95%，就得到界面图，1s 电子的界面图当然是一球面。

2. 径向分布图

波函数ψ是r,θ,ϕ的函数，对于这样由 3 个变量决定的函数，在三维空间中难以画出其图像来。因此，可以利用式(5-17)

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$$

从径向和角度两方面分别讨论它们随r和θ,ϕ的变化。

(1) 径向概率密度分布图

用$R(r)$代替$\psi(r,\theta,\phi)$讨论与径向相关的问题，以概率密度$|R|^2$为纵坐标、半径r为横坐标作图，即可得到径向概率密度分布图。曲线表明 1s 电子的概率密度$|R|^2$随半径r的增大而减小，如图 5-5 所示。

(2) 径向概率分布图

考虑一个离核距离为r，厚度为Δr的薄层球壳，如图 5-6 所示。

由于以r为半径的球面的面积为$4\pi r^2$，球壳厚度为Δr，故薄层球壳的体积约为$4\pi r^2\Delta r$，概率密度为$|R|^2$，所以在这个薄层球壳体积中出现电子的概率为$4\pi r^2|R|^2\Delta r$。将$4\pi r^2|R|^2\Delta r$除以厚度Δr，即得单位厚度球壳中的概率$4\pi r^2|R|^2$。

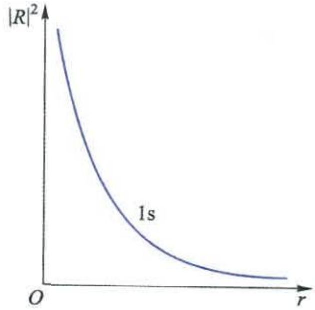


图 5-5　1s 电子的径向概率密度分布图

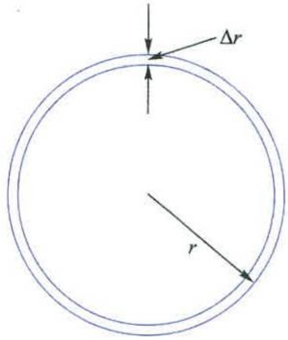


图 5-6　薄层球壳示意图

令
$$D(r)=4\pi r^2|R|^2 \tag{5-27}$$
$D(r)$是 r 的函数，式(5-27)称为径向概率分布函数。

若以 $D(r)$为纵坐标，对横坐标 r 作图，可得各种状态的电子的径向概率分布图，如图 5-7 所示。

$D(r)$是 $4\pi r^2$和 $|R|^2$ 的乘积，距离核较近时，概率密度 $|R|^2$ 的值较大，但 r 值很小，即球壳的体积较小，故 $D(r)$的值不会很大；距离核较远时，r 值大，球壳的体积大，但概率密度 $|R|^2$ 较小，故 $D(r)$的值也不会很大。$D(r)$是有极值的函数。从 1s 电子径向概率分布图可清楚地看到这一点，在 $r=r_0=53$ pm 处 $D(r)$出现极值。即距离原子核 53 pm 处 1s 电子出现的概率最大，这就是电子在核外“按层分布”的第一层。r_0 称为玻尔半径。

2s 有两个概率峰，3s 有 3 个峰，…，ns 有 n 个峰；2p 有一个峰，3p 有两个峰，…，np 有$(n-1)$个峰；3d 有一个峰，4d 有两个峰，…，nd 有$(n-2)$个峰……由此可知，某电子的径向概率分布曲线的概率峰的数目 $N_{峰}$ 与描述该电子运动状态的主量子数 n 和角量子数 l 有关：
$$N_{峰}=n-l \tag{5-28}$$

当电子的径向概率分布曲线的概率峰的数目大于 1 时，在几个峰中总有一个概率最大的主峰，且主量子数 n 相同的电子，如 2s 和 2p，其概率最大的主峰离核的远近相似，比 1s 的概率峰离核远些。3s，3p 和 3d，其概率最大的主峰离核的远近也相似，比 2s 和 2p 的概率峰离核又远些。4s，4p，4d 和 4f 径向概率分布曲线的主峰离核将更远……因此，从径向概率分布的意义上可认为核外电子是按层分布的。

概率峰与概率峰之间，曲线与坐标轴相切处，表示一个球面。在这个球面上，电子出现的概率为零，这个球面称为节面。因为节面出现在概率峰与概率峰

之间,若用 $N_{节}$ 表示节面的数目,则

$$N_{节} = n - l - 1 \tag{5-29}$$

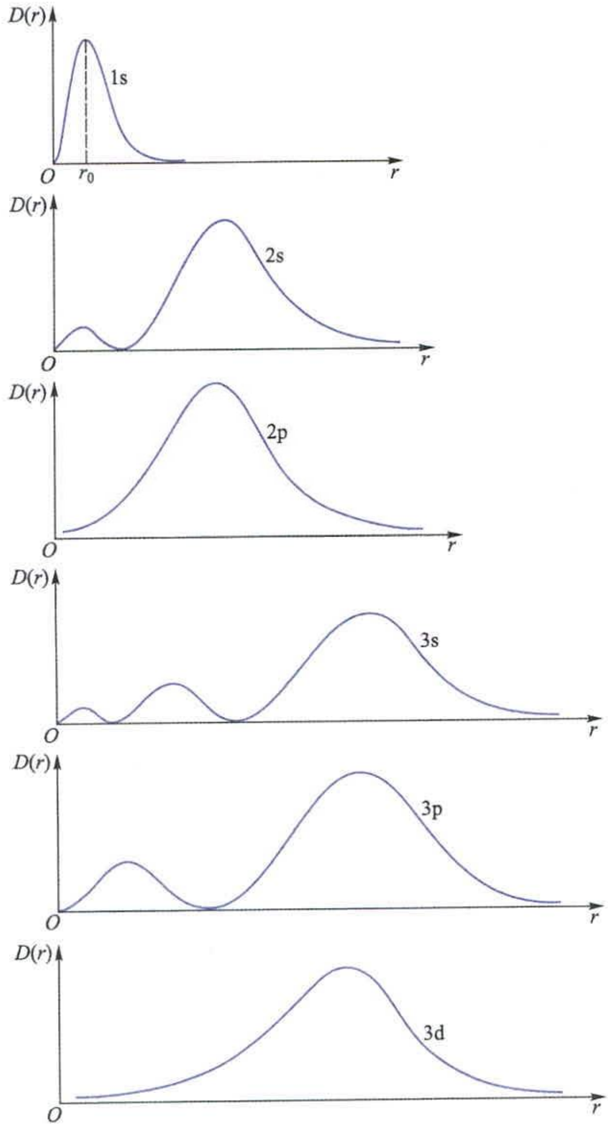


图 5-7 各种电子的径向概率分布图

3. 角度分布图

(1) 波函数的角度分布图

将波函数 θ 的角度部分 $Y(\theta,\phi)$ 对 θ,ϕ 作图,即可得到波函数的角度分

布图。

下面以 $\psi_{2,1,0}$ 为例，作出它的波函数角度分布图。$\psi_{2,1,0}$ 解析式为

$$\psi_{2,1,0}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{2a_0}}\cos\theta$$

其角度部分为 $Y(\theta,\phi)=\cos\theta$，自变量 θ 与函数 $Y=\cos\theta$ 和 $|Y|^2=\cos^2\theta$ 的取值见表 5-1。

表 5-1　θ 值与相应的 Y 和 $|Y|^2$ 值

θ/(°)	0	15	30	45	60	90	120	135	150	165	180
$Y=\cos\theta$	1.0	0.97	0.87	0.71	0.50	0	−0.50	−0.71	−0.87	−0.97	−1.0
$\|Y\|^2=\cos^2\theta$	1.0	0.93	0.75	0.50	0.25	0	0.25	0.50	0.75	0.93	1.0

从坐标原点出发，引出与 z 轴的夹角为 θ 的直线，取其长度为 $Y=\cos\theta$。将所有这些线段的端点连起来，则得到如图 5-8(a)所示的图形。以此为母线绕 z 轴旋转 360°，在空间形成如图 5-8(b)所示的一个曲面。这就是 $\psi_{2,1,0}$ 的波函数角度分布图。该图是在 xOy 平面上下各一个球形，上部分的“+”号和下部分的“−”号是根据 Y 的表达式计算的结果。

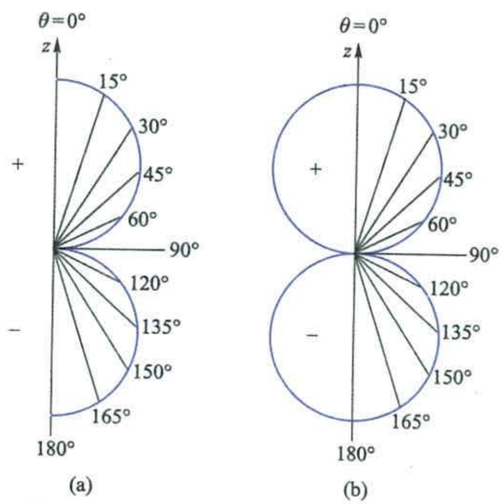


图 5-8　$\psi_{2,1,0}$ 的角度分布图

通过类似的方法可以画出 s,p,d 各种原子轨道的角度分布图,如图 5-9 所示。要记清楚这些图形的形状,同时也要记住图形中各个波瓣的"+"号和"-"号,它们与原子轨道的对称性有关,在讨论原子轨道的重叠成键时有重要意义。

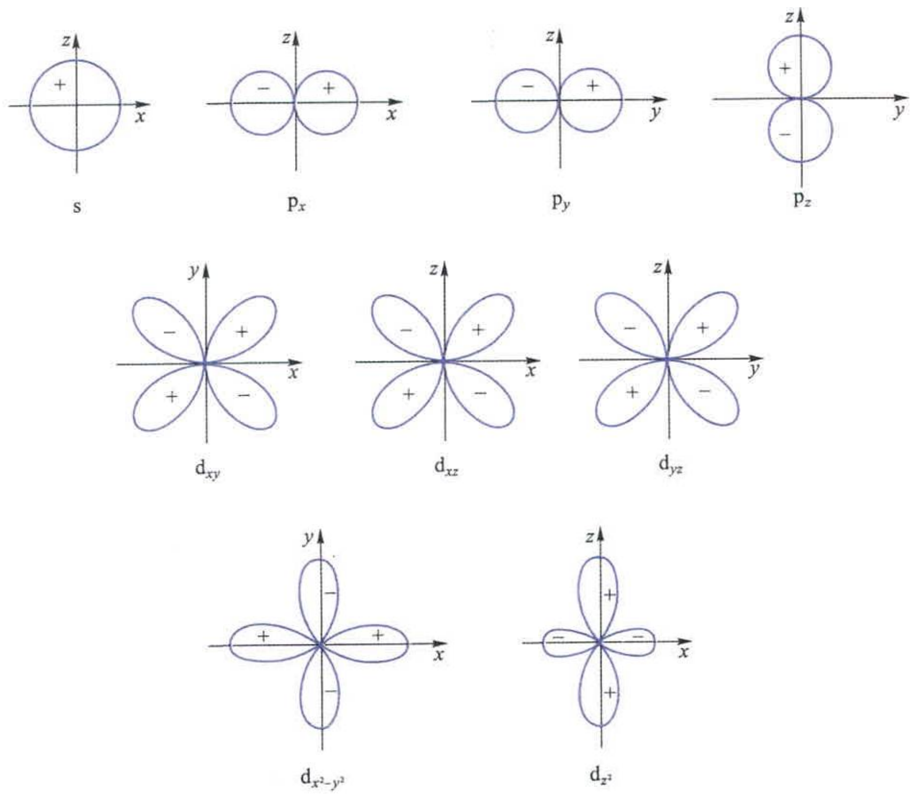


图 5-9 各种原子轨道的角度分布图

(2) 概率密度的角度分布图

若根据表 5-1 的数据将 $|Y|^2$ 对 θ,ϕ 作图,则得概率密度的角度分布图,见图 5-10。

概率密度的角度分布图的作法与波函数的角度分布图的作法相似,图形也很相似。所不同之处是,概率密度的角度分布图没有"+"号和"-"号,这是由 $|Y|^2$ 表达式中有平方运算造成的。

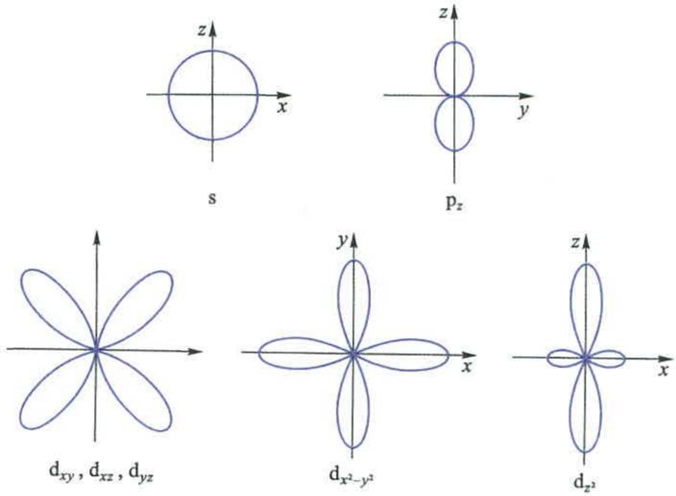


图 5-10　概率密度的角度分布图

5.4　核外电子的排布

5.4.1　影响轨道能量的因素

在多电子原子中，对于主量子数 n 相同、角量子数 l 不同的原子轨道，l 越大的，其能量 E 越大，即 $E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$，这种现象叫做能级分裂。在多电子原子中，有时主量子数 n 小的原子轨道，由于角量子数 l 较大，其能量 E 却比 n 大的原子轨道大，如 $E_{3d} > E_{4s}$，这种现象叫做能级交错。

氢原子或类氢离子核外只有一个电子，这个电子仅受到原子核的作用，电子的能量只与主量子数有关，如式(5-23)所示：

$$E = -13.6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

在多电子原子中，一个电子不仅受到原子核的引力，而且还要受到其他电子的斥力。例如锂原子，其第二层的一个电子，除了受原子核对它的引力之外，还受到第一层两个电子对它的排斥力。这两个内层电子的排斥作用可以考虑成对核电荷数 Z 的抵消或屏蔽，使有效核电荷数 Z^* 小于 Z，即

$$Z^* = Z - \sigma \tag{5-30}$$

式中 σ 称为屏蔽常数，它代表其他所有电子对于所研究的那个电子的排斥。这种其他电子对于被研究电子的排斥，导致有效核电荷数降低的作用称为屏蔽效

应。于是,多电子原子中的一个电子的能量可以表示为

$$E=-13.6\times\frac{(Z-\sigma)^2}{n^2}\ \mathrm{eV} \tag{5-31}$$

如果能求得屏蔽常数 σ,则可求得多电子原子中各能级的近似能量。影响屏蔽效应的因素有很多,除了同产生屏蔽效应的电子的数目及它所处的原子轨道有关外,还与被屏蔽的电子离核远近及运动状态有关。斯莱特(Slater)规则给出了计算屏蔽常数 σ 的方法,该方法可归结为用表 5-2 提供的数据去计算 σ 值,进一步根据式(5-31)求出多电子原子中某电子的能量。

表 5-2 原子轨道中一个电子对于屏蔽常数的贡献

被屏蔽电子	屏蔽电子							
	1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p	4d	4f	5s,5p
1s	0.30							
2s,2p	0.85	0.35						
3s,3p	1.00	0.85	0.35					
3d	1.00	1.00	1.00	0.35				
4s,4p	1.00	1.00	0.85	0.85	0.35			
4d	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.35		
4f	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.35	
5s,5p	1.00	1.00	1.00	1.00	0.85	0.85	0.85	0.35

例 5-1 已知 Ti 原子的 22 个电子为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$,试利用斯莱特规则计算其他电子对一个 3p 电子和一个 3d 电子的屏蔽常数 σ,并分别计算 E_{3p} 和 E_{3d}。

解:屏蔽常数 σ 的值可由所有屏蔽电子对 σ 的贡献值相加而得,对于 3p 电子和 3d 电子分别有

$$\sigma_{3p}=(0.35\times7)+(0.85\times8)+(1.00\times2)=11.25$$

$$\sigma_{3d}=(0.35\times1)+(1.00\times18)=18.35$$

将 σ_{3p} 和 σ_{3d} 分别代入 $E=-13.6\times\frac{(Z-\sigma)^2}{n^2}$ eV 中,计算得

$$E_{3p}=-13.6\times\frac{(22-11.25)^2}{3^2}\ \mathrm{eV}=-174.63\ \mathrm{eV}$$

$$E_{3d}=-13.6\times\frac{(22-18.35)^2}{3^2}\ \mathrm{eV}=-20.13\ \mathrm{eV}$$

计算结果表明，在多电子原子中，角量子数不同的电子受到的屏蔽效应不同，所以发生了能级的分裂。

表 5-2 和例 5-1 也说明，不同的电子受到的同一电子的屏蔽效应的大小也是不同的。例如，作为屏蔽电子的 3d 电子，它们对于 4s 电子的屏蔽贡献为0.85，而对于 3d 电子的屏蔽贡献为 0.35；作为屏蔽电子的 3p 电子，它们对于 4s 电子的屏蔽贡献为 0.85，而对于 3d 电子的屏蔽贡献为 1.00。

这种现象的产生与原子轨道的径向分布有关。从图 5-11 可以看到，虽然 4s 电子的最大概率峰比 3d 电子的离核远，但由于 4s 电子的几个内层的小概率峰出现在离核较近处，所以其受到其他电子的屏蔽效应比 3d 电子要小得多。这种外层电子钻穿到离核较近的内层空间从而削弱了其他电子对其屏蔽的现象，通常称为钻穿效应，这种效应可能导致能级交错。例 5-2 的结果将说明这个问题。

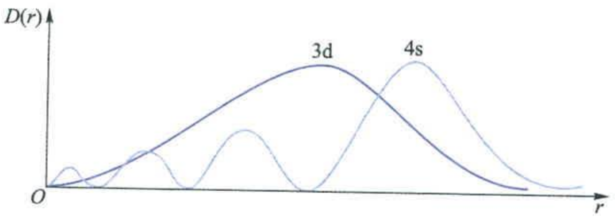


图 5-11 4s 轨道和 3d 轨道的径向分布图

例 5-2 已知 K 原子的 18 个电子为 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$，试通过计算说明 K 原子中的最后一个电子，填入 4s 轨道中时能量低，还是填入 3d 轨道中时能量低。

解： 最后一个电子，若填入 4s 轨道中，则有

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$$

4s 电子的

$$\sigma_{4s} = (0.85\times 8) + (1.00\times 10) = 16.8$$

$$E_{4s} = -13.6\times\frac{(19-16.8)^2}{4^2}\ \text{eV} = -4.11\ \text{eV}$$

最后一个电子，若填入 3d 轨道中，则有

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$$

3d 电子的

$$\sigma_{3d} = 1.00\times 18 = 18$$

$$E_{3d} = -13.6\times\frac{(19-18)^2}{3^2}\ \text{eV} = -1.51\ \text{eV}$$

计算结果表明 $E_{4s} < E_{3d}$，所以 K 原子中的最后一个电子填入 4s 轨道中时能量较低。

原子轨道径向分布的不同，导致了屏蔽效应和钻穿效应，引起了多电子原子的能级分裂 $E_{nf} > E_{nd} > E_{np} > E_{ns}$，也引起了能级交错，出现了 $E_{4s} < E_{3d}$ 等现象。因此，多电子原子的能级次序是比较复杂的。

5.4.2 多电子原子的能级

1. 鲍林的原子轨道能级图

在大量的光谱数据及某些近似的理论计算的基础上，美国化学家鲍林(Pauling)提出了多电子原子的原子轨道近似能级图，如图 5-12 所示。图中的能级顺序是指电子按能级从低到高在核外排布的顺序，即填入电子时各能级能量的相对高低。

鲍林的原子轨道近似能级图，将所有能级按照从低到高分为 7 个能级组。能量相近的能级划为一个能级组，图 5-12 中的每个长方框为一个能级组。不同能级组之间的能量差较大，同一能级组内各能级的能量差较小。

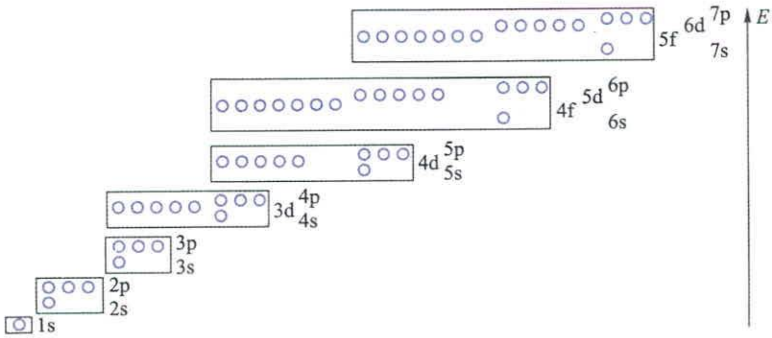


图 5-12 鲍林的原子轨道近似能级图

第一能级组中只有一个能级 1s。1s 能级只有一条原子轨道，在图 5-12 中用一个 ○ 表示。

第二能级组中有两个能级 2s 和 2p。2s 能级只有一条原子轨道，而 2p 能级有 3 条能量简并的 p 轨道，在图 5-12 中用 3 个并列的 ○ 表示。该图中凡并列的 ○，均表示能量简并的原子轨道。

第三能级组中有两个能级 3s 和 3p。3s 能级只有一条原子轨道，而 3p 能级有 3 条能量简并的 p 轨道。

第四能级组中有 3 个能级 4s，3d 和 4p。4s 能级只有一条原子轨道，3d 能级有 5 条能量简并的 d 轨道，而 4p 能级有 3 条能量简并的 p 轨道。

第五能级组中有 3 个能级 5s，4d 和 5p。5s 能级只有一条原子轨道，4d 能级有 5 条能量简并的 d 轨道，而 5p 能级有 3 条能量简并的 p 轨道。

第六能级组中有 4 个能级 6s，4f，5d 和 6p。6s 能级只有一条原子轨道，4f 能级有 7 条能量简并的 f 轨道，5d 能级有 5 条能量简并的 d 轨道，而 6p 能级有3 条能量简并的 p 轨道。

第七能级组中有 4 个能级 7s,5f,6d 和 7p。7s 能级只有一条原子轨道,5f 能级有 7 条能量简并的 f 轨道,6d 能级有 5 条能量简并的 d 轨道,而 7p 能级有3 条能量简并的 p 轨道。

值得注意的是,除第一能级组只有一个能级外,其余各能级组均从 ns 能级开始到 np 能级结束。

对于多电子原子能级高低次序,我国化学家徐光宪教授曾经提出近似规则。对于一个能级,其$(n+0.7l)$值越大,则能量越高;而且该能级所在能级组的组数,就是$(n+0.7l)$的整数部分。以第七能级组为例进行计算和讨论:

$$7p \qquad (n+0.7l)=7+0.7\times1=7.7$$
$$6d \qquad (n+0.7l)=6+0.7\times2=7.4$$
$$5f \qquad (n+0.7l)=5+0.7\times3=7.1$$
$$7s \qquad (n+0.7l)=7+0.7\times0=7.0$$

结果表明,各能级均属于第七能级组,且能级顺序为

$$E_{7s}<E_{5f}<E_{6d}<E_{7p}$$

这一规则称为$(n+0.7l)$规则。

2. 科顿原子轨道能级图

鲍林的原子轨道能级图是一种近似的能级图,基本上反映了多电子原子核外电子填充的顺序。但必须指出的是,由于各原子轨道的能量随原子序数增加而降低,且能量降低的幅度不同,所以造成不同元素的原子轨道能级次序不完全一致。这一重要事实,在鲍林的原子轨道能级图中没有得到体现。

美国人科顿(Cotton)总结了前人的光谱实验和量子力学计算结果,画出了原子轨道能量随原子序数而变化的图——科顿原子轨道能级图,见图 5-13。

从图 5-13 中看出,原子序数为 1 的 H 元素,其主量子数相同的原子轨道的能量相等,即不发生能级分裂。随着原子序数的增大,各原子轨道的能量逐渐降低。由于角量子数 l 不同的轨道能量降低的幅度不一致,于是引起了能级分裂,即

$$E_{ns}<E_{np}<E_{nd}<E_{nf}$$

同时也使得不同元素的原子轨道能级的排列次序可能不完全一致。例如,对于原子序数为 15~20 的元素,$E_{4s}<E_{3d}$;而对于原子序数大于 21 的元素,$E_{3d}<E_{4s}$。至于第五和第六能级组,能级交错现象更为复杂,导致一些元素的原子轨道能级排列次序比较特殊。

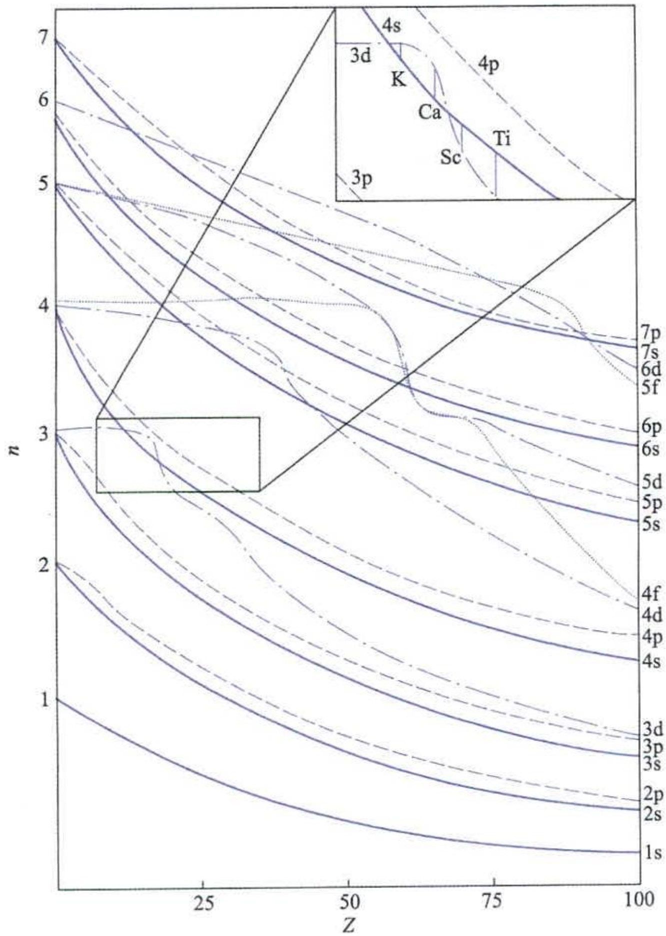


图 5-13 科顿原子轨道能级图

5.4.3 核外电子的排布

电子在核外的排布应遵循三个原则，即能量最低原理、泡利原理和洪德规则。了解核外电子的排布，可以从原子结构的观点认识元素性质变化的周期性的本质。

1. 排布规则

(1) 能量最低原理

体系的能量越低就越稳定，这是自然界的一个普遍规律。原子中的电子排布也遵循这一规律。多电子原子在基态时，核外电子总是尽可能分布到能量最

低的原子轨道，这称为能量最低原理。

(2) 泡利原理

1925年，奥地利人泡利(Pauli)提出一个假设，称为泡利原理，又叫做泡利不相容原理。即在同一原子中没有四个量子数完全相同的电子，或者说在同一个原子中没有运动状态完全相同的电子。根据泡利原理，每一种运动状态的电子只能有一个，而自旋磁量子数 m_s 的取值只有两个，即 $m_s=\pm\frac{1}{2}$，所以在同一原子轨道上最多只能容纳自旋方式不同的两个电子。

对于每一个主量子数 n，其角量子数 l 存在 $0,1,2,3,4,\cdots,(n-1)$，共有 n 个值。而对于其中每一个角量子数 l 的取值，其磁量子数 m 对应有 $1,3,5,7,9,\cdots,(2n-1)$ 个值。所以由主量子数 n 所确定的电子层中，原子轨道的数目为

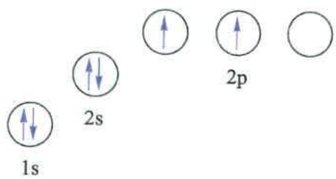
$$1+3+5+7+9+\cdots+(2n-1)=n^2$$

结合泡利原理，由主量子数 n 所确定的电子层中电子的最大容量为 $2n^2$ 个。

(3) 洪德规则

德国人洪德(Hund)根据大量光谱实验数据总结出一个规律，即电子分布到能量简并的原子轨道时，优先以自旋相同的方式分别占据不同的轨道，因为这种排布方式的总能量最低。例如，碳原子核外有6个电子，根据能量最低原理和泡利原理，电子在1s轨道排布两个，在2s轨道排布两个；另外两个电子将排布在3条能量简并的2p轨道。所以碳原子的电子排布式或电子构型为 $1s^22s^22p^2$。

根据洪德规则，这两个电子以相同的自旋方式占两条2p轨道。碳原子的原子轨道图如下：



作为洪德规则的发展，能量简并的等价轨道全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的，尤其简并度高的轨道更是如此。例如：

全充满	p^6,	d^{10},	f^{14}
半充满	p^3,	d^5,	f^7
全空	p^0,	d^0,	f^0

根据上述的核外电子排布的三原则，基本可以解决核外电子排布问题。

2. 电子的排布

根据电子排布的三原则,可以写出电子排布式,如原子序数 $Z=11$ 的钠原子,其电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^1$。又如原子序数 $Z=19$ 的钾原子,其电子排布式为 $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$。为了避免电子排布式过长,通常把内层电子已达到稀有气体结构的部分用稀有气体的元素符号外加方括号的形式来表示,这部分称为“原子实”。于是,上述钾原子的电子排布式也可以表示为 $[Ar]4s^1$。

铬原子核外有 24 个电子,它的电子排布式为 $[Ar]3d^54s^1$,而不是 $[Ar]3d^44s^2$。这是因为 $3d^5$ 的半充满结构是一种能量较低的稳定结构。同样,铜原子的电子排布式为 $[Ar]3d^{10}4s^1$,而不是 $[Ar]3d^94s^2$。铬原子和铜原子的电子排布式的写法必须注意,先写 3d 能级,而后写 4s 能级。尽管电子在原子轨道中的填充次序是先填 4s 能级后填 3d 能级。

铈原子核外有 58 个电子,用原子实表示的电子排布式为 $[Xe]4f^15d^16s^2$,它表示 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^64f^15d^16s^2$。若不用原子实表示,则应为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^15s^25p^65d^16s^2$,两种表示方法之间的差别必须注意。

核外电子排布的三原则,只是一般的规律。因此,对于某一元素原子的电子排布情况,要以光谱实验结果为准。表 5-3 列出了 1~103 号元素原子的电子排布情况,原子序数更大的元素的有关信息详见本书后元素周期表。

表 5-3 元素原子的电子排布情况

原子序数	元素符号	中文名称	英文名称	电子排布式
1	H	氢	Hydrogen	$1s^1$
2	He	氦	Helium	$1s^2$
3	Li	锂	Lithium	$[He]\ 2s^1$
4	Be	铍	Beryllium	$[He]\ 2s^2$
5	B	硼	Boron	$[He]\ 2s^22p^1$
6	C	碳	Carbon	$[He]\ 2s^22p^2$
7	N	氮	Nitrogen	$[He]\ 2s^22p^3$
8	O	氧	Oxygen	$[He]\ 2s^22p^4$
9	F	氟	Fluorine	$[He]\ 2s^22p^5$
10	Ne	氖	Neon	$[He]\ 2s^22p^6$

续表

原子序数	元素符号	中文名称	英文名称	电子排布式
11	Na	钠	Sodium	[Ne] $3s^1$
12	Mg	镁	Magnesium	[Ne] $3s^2$
13	Al	铝	Aluminum	[Ne] $3s^23p^1$
14	Si	硅	Silicon	[Ne] $3s^23p^2$
15	P	磷	Phosphorus	[Ne] $3s^23p^3$
16	S	硫	Sulfur	[Ne] $3s^23p^4$
17	Cl	氯	Chlorine	[Ne] $3s^23p^5$
18	Ar	氩	Argon	[Ne] $3s^23p^6$
19	K	钾	Potassium	[Ar] $4s^1$
20	Ca	钙	Calcium	[Ar] $4s^2$
21	Sc	钪	Scandium	[Ar] $3d^14s^2$
22	Ti	钛	Titanium	[Ar] $3d^24s^2$
23	V	钒	Vanadium	[Ar] $3d^34s^2$
24	Cr	铬	Chromium	[Ar] $3d^54s^1$
25	Mn	锰	Manganese	[Ar] $3d^54s^2$
26	Fe	铁	Iron	[Ar] $3d^64s^2$
27	Co	钴	Cobalt	[Ar] $3d^74s^2$
28	Ni	镍	Nickel	[Ar] $3d^84s^2$
29	Cu	铜	Copper	[Ar] $3d^{10}4s^1$
30	Zn	锌	Zinc	[Ar] $3d^{10}4s^2$
31	Ga	镓	Gallium	[Ar] $3d^{10}4s^24p^1$
32	Ge	锗	Germanium	[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$
33	As	砷	Arsenic	[Ar] $3d^{10}4s^24p^3$
34	Se	硒	Selenium	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$
35	Br	溴	Bromine	[Ar] $3d^{10}4s^24p^5$

续表

原子序数	元素符号	中文名称	英文名称	电子排布式
36	Kr	氪	Krypton	[Ar] $3d^{10}4s^{2}4p^{6}$
37	Rb	铷	Rubidium	[Kr] $5s^{1}$
38	Sr	锶	Strontium	[Kr] $5s^{2}$
39	Y	钇	Yttrium	[Kr] $4d^{1}5s^{2}$
40	Zr	锆	Zirconium	[Kr] $4d^{2}5s^{2}$
41	Nb	铌	Niobium	[Kr] $4d^{4}5s^{1}$
42	Mo	钼	Molybdenum	[Kr] $4d^{5}5s^{1}$
43	Tc	锝	Technetium	[Kr] $4d^{5}5s^{2}$
44	Ru	钌	Ruthenium	[Kr] $4d^{7}5s^{1}$
45	Rh	铑	Rhodium	[Kr] $4d^{8}5s^{1}$
46	Pd	钯	Palladium	[Kr] $4d^{10}$
47	Ag	银	Silver	[Kr] $4d^{10}5s^{1}$
48	Cd	镉	Cadmium	[Kr] $4d^{10}5s^{2}$
49	In	铟	Indium	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{1}$
50	Sn	锡	Tin	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{2}$
51	Sb	锑	Antimony	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{3}$
52	Te	碲	Tellurium	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{4}$
53	I	碘	Iodine	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{5}$
54	Xe	氙	Xenon	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{6}$
55	Cs	铯	Cesium	[Xe] $6s^{1}$
56	Ba	钡	Barium	[Xe] $6s^{2}$
57	La	镧	Lanthanum	[Xe] $5d^{1}6s^{2}$
58	Ce	铈	Cerium	[Xe] $4f^{1}5d^{1}6s^{2}$
59	Pr	镨	Praseodymium	[Xe] $4f^{3}6s^{2}$
60	Nd	钕	Neodymium	[Xe] $4f^{4}6s^{2}$

续表

原子序数	元素符号	中文名称	英文名称	电子排布式
61	Pm	钷	Promethium	[Xe] $4f^5 6s^2$
62	Sm	钐	Samarium	[Xe] $4f^6 6s^2$
63	Eu	铕	Europium	[Xe] $4f^7 6s^2$
64	Gd	钆	Gadolinium	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$
65	Tb	铽	Terbium	[Xe] $4f^9 6s^2$
66	Dy	镝	Dysprosium	[Xe] $4f^{10} 6s^2$
67	Ho	钬	Holmium	[Xe] $4f^{11} 6s^2$
68	Er	铒	Erbium	[Xe] $4f^{12} 6s^2$
69	Tm	铥	Thulium	[Xe] $4f^{13} 6s^2$
70	Yb	镱	Ytterbium	[Xe] $4f^{14} 6s^2$
71	Lu	镥	Lutetium	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$
72	Hf	铪	Hafnium	[Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$
73	Ta	钽	Tantalum	[Xe] $4f^{14} 5d^3 6s^2$
74	W	钨	Tungsten	[Xe] $4f^{14} 5d^4 6s^2$
75	Re	铼	Rhenium	[Xe] $4f^{14} 5d^5 6s^2$
76	Os	锇	Osmium	[Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$
77	Ir	铱	Iridium	[Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$
78	Pt	铂	Platinum	[Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$
79	Au	金	Gold	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
80	Hg	汞	Mercury	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
81	Tl	铊	Thallium	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
82	Pb	铅	Lead	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
83	Bi	铋	Bismuth	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
84	Po	钋	Polonium	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
85	At	砹	Astatine	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$

续表

原子序数	元素符号	中文名称	英文名称	电子排布式
86	Rn	氡	Radon	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^6$
87	Fr	钫	Francium	[Rn] $7s^1$
88	Ra	镭	Radium	[Rn] $7s^2$
89	Ac	锕	Actinium	[Rn] $6d^1 7s^2$
90	Th	钍	Thorium	[Rn] $6d^2 7s^2$
91	Pa	镤	Protactinium	[Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$
92	U	铀	Uranium	[Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$
93	Np	镎	Neptunium	[Rn] $5f^4 6d^1 7s^2$
94	Pu	钚	Plutonium	[Rn] $5f^6 7s^2$
95	Am	镅	Americium	[Rn] $5f^7 7s^2$
96	Cm	锔	Curium	[Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$
97	Bk	锫	Berkelium	[Rn] $5f^9 7s^2$
98	Cf	锎	Californium	[Rn] $5f^{10} 7s^2$
99	Es	锿	Einsteinium	[Rn] $5f^{11} 7s^2$
100	Fm	镄	Fermium	[Rn] $5f^{12} 7s^2$
101	Md	钔	Mendelevium	[Rn] $5f^{13} 7s^2$
102	No	锘	Nobelium	[Rn] $5f^{14} 7s^2$
103	Lr	铹	Lawrencium	[Rn] $5f^{14} 6d^1 7s^2$

5.5 元素周期表

最早的元素周期表是 1869 年由俄国人门捷列夫(Mendeleev)提出来的,他对当时发现的 63 种元素的性质进行了总结和对比,发现化学元素之间的本质联系——元素的性质随原子量递增发生周期性的递变。虽然当时人们对元素周期表的意义尚不十分清楚,但是随着对原子结构的深入研究,已经越来越深刻地理解周期表的科学内涵。到目前为止,人们已经提出了多种形式的周期表,如短式周期表、长式周期表、三角形周期表、螺旋式周期表、宝塔式周期表等,但目前最

通用的是图 5-14 所示的由维尔纳(Werner)首先倡导的长式周期表。

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

图 5-14　长式周期表示意图

5.5.1　元素的周期

从各元素原子的电子层结构可知,对应于主量子数 n 的每一个数值,就有一个能级组,也同时有一个周期。所以元素周期表中的每一个周期对应一个能级组。其中第一周期只有氢和氦两种元素,称为特短周期。它对应的第一能级组只有一个 1s 能级,只有一条 1s 轨道,可以填充两个电子。第二和第三周期各有 8 种元素,称为短周期。它们分别对应的第二和第三能级组,均有 ns 和 np 共两个能级,4 条轨道,可以填充 8 个电子。第四和第五周期各有 18 种元素,称为长周期。它们分别对应的第四和第五能级组,均有 ns,$(n-1)$d 和 np 共 3 个能级,9 条轨道,可以填充 18 个电子。第六周期有 32 种元素,称为特长周期。它对应于第六能级组,有 6s,4f,5d 和 6p 共 4 个能级,16 条轨道,可以填充 32 个电子。第七周期也有 32 种元素(87～118 号),也称为特长周期。它对应于第七能级组,有 7s,5f,6d 和 7p 共 4 个能级,16 条轨道,可以填充 32 个电子。第七周期的元素迟迟没有发现完全,因此第七周期长期以来被称为未完成周期。到 21 世纪的今天,未完成周期这个名字可以成为历史了,因为第七周期的 32 种元素已经完全被科学家发现。能级组与周期的关系可见表 5-4。

一种元素所处的周期数,等于它的原子核外电子的最高能级所在的能级组

数。例如 Sn 元素，其原子的电子排布式为 $[Kr]4d^{10}5s^2 5p^2$，最高能级 5p 属于第五能级组，所以 Sn 是第五周期元素。

表 5-4 能级组与周期的关系

周期	特点	能级组序数	能级数	原子轨道数	元素种类数
1	特短周期	1	1 个	1 个	2 种
2	短周期	2	2 个	4 个	8 种
3	短周期	3	2 个	4 个	8 种
4	长周期	4	3 个	9 个	18 种
5	长周期	5	3 个	9 个	18 种
6	特长周期	6	4 个	16 个	32 种
7	特长周期	7	4 个	16 个	32 种

5.5.2 元素的族

长式元素周期表，从左到右共有 18 列。IUPAC（国际纯粹与应用化学联合会）曾推荐将这 18 个列称为 18 个族。这 18 个族中有 7 个 A 族，位于图 5-18 所示元素周期表的第 1，2，13，14，15，16 和 17 列，A 族也叫主族。主族元素从 Ⅰ A 族到 ⅦA 族，最后一个电子填入 ns 或 np 轨道，其主族族数等于价层电子数。这 18 个族中有 7 个 B 族，位于元素周期表的第 3，4，5，6，7，11 和 12 列，B 族也叫副族。副族元素从 ⅠB 族到 ⅦB 族，最后一个电子多数填入 $(n-1)$d 轨道，其副族族数通常等于最高能级组中的电子总数。元素周期表中第 18 列为零族（有人建议称 ⅧA 族）元素，它们是稀有气体，其电子构型呈稳定结构。还有 Ⅷ族，它包括第 8，9 和 10 共 3 列元素，其最后一个电子也填在 $(n-1)$d 轨道，它们最高能级组中的电子总数是 8～10，价层电子构型是 $(n-1)d^{6\sim10}ns^{0\sim2}$。

价层电子一般指在化学反应中能够发生变化的电子，有时也称为价电子。

位于元素周期表下面的镧系元素和锕系元素，按其所在的族来讲应属于 ⅢB 族，因其性质的特殊性而单列。

5.5.3 元素的分区

根据元素最后一个电子填充的能级不同，可以将元素周期表中的元素分为 5 个区，实际上是把价层电子构型相似的元素集中分在同一个区，如图 5-15 所示。

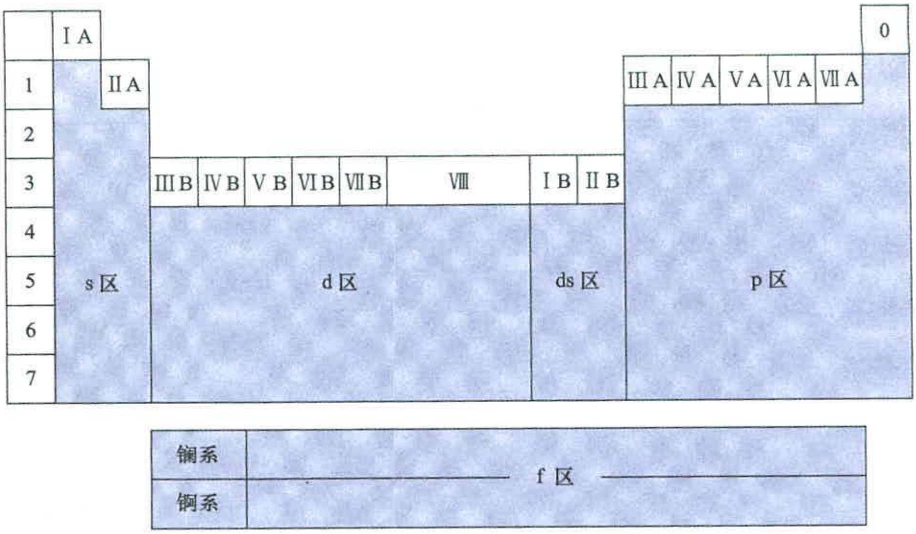


图 5-15　元素周期表中元素的分区

① s 区元素　最后一个电子填充在基态原子的 s 轨道上的元素，包括ⅠA 族和ⅡA 族。其价层电子构型为 $ns^{1\sim2}$，属于活泼金属。

② p 区元素　最后一个电子填充在基态原子的 p 轨道上的元素，包括ⅢA 族，ⅣA 族，ⅤA 族，ⅥA 族，ⅦA 族和零族。其价层电子构型为 $ns^2np^{1\sim6}$，该区的右上方为非金属元素，左下方为金属元素。

s 区和 p 区排列的是主族和零族元素。s 区和 p 区元素的主族族数，等于价层电子中 s 电子数与 p 电子数之和。若和数为 8，则为零族元素。

③ d 区元素　最后一个电子基本上填充在 $(n-1)$d 轨道上的元素，包括ⅢB 族，ⅣB 族，ⅤB 族，ⅥB 族，ⅦB 族和Ⅷ族。其价层电子构型一般为 $(n-1)d^{1\sim10}ns^{0\sim2}$。

d 区元素的副族族数，等于价层电子中 $(n-1)$d 的电子数与 ns 的电子数之和，若和数大于或等于 8，则为Ⅷ族元素。

④ ds 区元素　价层电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^{1\sim2}$，即次外层 d 轨道是充满的，最外层轨道上有 1～2 个电子。它们既不同于 s 区元素，又有别于 d 区元素，称为 ds 区元素，它包括ⅠB 族和ⅡB 族，在元素周期表中处于 p 区和 d 区之间。ds 区元素的副族族数，等于价层电子中 ns 的电子数。

经常将四、五、六周期的 d 区元素和 ds 区元素分别称为第一、第二、第三过渡系列元素，它们的 $(n-1)$d 电子由未充满向充满过渡。

⑤ f 区元素　最后一个电子基本上填充在 f 轨道上，价层电子构型为

$(n-2)f^{0\sim14}(n-1)d^{0\sim2}ns^2$，包括镧系和锕系元素。由于其内层$(n-2)f$中的电子由未充满向充满过渡，故称其为内过渡元素。

5.6 元素基本性质的周期性

元素周期律最重要的内容是，随着元素原子序数的增加，原子核外的电子层结构呈周期性变化。因此，元素的基本性质如原子半径、电离能、电子亲和能和电负性等，也呈现明显的周期性变化。

5.6.1 原子半径

1. 原子半径的定义

按照量子力学的观点，电子在核外运动没有固定轨道，只是概率分布不同。因此，对于原子来说并没有一个截然分明的界面。通常所说的原子半径，总是以相邻原子的核间距为基础而定义的。根据原子与原子间的作用力不同，原子半径一般可分为共价半径、金属半径和范德华半径3种。

同种元素的两个原子以共价单键联结时，其核间距的一半称为该元素的共价半径。把金属晶体中的原子看成刚性球体，且彼此相切，其核间距的一半称为该元素的金属半径。对于稀有气体元素，其原子之间没有共价键和金属键，而只靠分子间的范德华力互相接近。因此，定义低温下稀有气体以晶体存在时，两个原子之间距离的一半为范德华半径。一般来说，同一元素的共价半径比其金属半径小些。这是因为形成共价键时，轨道的重叠程度比形成金属键时大些。而范德华半径一般较大，因为分子间力不能将单原子分子拉得更紧密。

周期系中各元素的原子半径数据见本书附录6。

2. 原子半径的变化规律

同一周期中，原子半径的变化受两个因素的影响。

① 从左向右，随着核电荷数的增加，原子核对外层电子的吸引力增强，使原子半径逐渐减小。

② 从左向右，随着核外电子数的增加，电子间的相互排斥增强，使原子半径逐渐增大。

这是两个作用相反的影响因素。但是，由于增加的电子不足以完全屏蔽增加的核电荷，因此从左向右有效核电荷数逐渐增加，原子半径逐渐减小。对于d^{10}电子构型，因为有较大的屏蔽作用，所以原子半径略有增大，f^7和f^{14}电子构型也有类似情况。见如下原子半径数据：

短周期的主族元素

元素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
r/pm	152	111	88	77	70	66	64	154
元素	Na	Mg	Al	Si	p	S	Cl	Ar
r/pm	186	160	143	117	110	104	99	192

长周期的过渡元素

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
r/pm	162	147	134	128	127	126	125	124	128	134
元素	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
r/pm	180	160	146	139	136	134	134	137	144	149

第一过渡系列的 Cu,Zn 和第二过渡系列的 Pd,Ag,Cd 等的原子半径有增大的趋势,是因为从它们开始出现 d^{10} 电子构型。

超长周期的内过渡元素

元素	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
r/pm	183	182	182	181	183	180	208	180	177	178	176	176	176	193	174

Eu 和 Yb 的原子半径增大,是因为它们具有 f^7 和 f^{14} 电子构型。

应该注意的是,就同一周期而言,过渡元素从左向右原子半径减小的程度比主族元素要小。这是因为过渡元素随着原子序数的增加,新增加的电子填充到次外层,而次外层电子对核电荷的抵消作用要比最外层电子大得多,致使有效核电荷数增加的程度较小,所以同一周期内过渡元素从左向右原子半径减小的程度就比较小。同理,内过渡元素——镧系元素新增加的电子填充到外数第三层,原子半径减小的程度就更小些,从 La 到 Lu,原子半径共减小仅约 9 pm。

15 种镧系元素原子半径共减小约 9 pm 这一事实,称为镧系收缩。镧系收缩的结果,使镧系后面的各过渡元素的原子半径都相应地缩小,使第三过渡系列元素的原子半径与第二过渡系列元素的原子半径相近,导致 Zr 和 Hf,Nb 和 Ta,Mo 和 W 等在性质上极为相似,分离困难。如:

元素	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
r/pm	232	197	162	147	134	128	127	126
元素	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru
r/pm	248	215	180	160	146	139	136	134
元素	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os
r/pm	265	217	183	159	146	139	137	135

同时镧系收缩导致镧系各元素之间的原子半径非常相近,性质相似,分离非常困难。

同一主族中,从上到下虽然核电荷数的增加有使原子半径减小的作用,但原子的电子层数增多起更主要作用,所以从上到下原子半径增大,见如下数据:

元素	r/pm	元素	r/pm	元素	r/pm
Li	152	Be	111	B	88
Na	186	Mg	160	Al	143
K	232	Ca	197	Ga	153
Rb	248	Sr	215	In	167
Cs	265	Ba	217	Tl	170

副族元素中,第一过渡系列元素的原子半径较小。第二和第三过渡系列元素的原子半径大于第一过渡系列元素的原子半径。但第二和第三过渡系列元素的原子半径很接近,正如前面所述,这是"镧系收缩"影响的结果。

5.6.2 电离能

元素的一个基态的气态原子失去一个电子,变成气态 +1 价离子时所需的能量,称为该元素的第一电离能,用 I_1 表示。从 +1 价离子再失去一个电子形成 +2 价离子时,所需要的能量叫做第二电离能。以此类推,可以定义元素的第三电离能、第四电离能等。电离能的大小反映原子失去电子的难易程度,电离能越大,失去电子越难。

元素的第一电离能最重要,I_1 是衡量元素的原子失去电子的能力和元素金属性的一种尺度。元素的第一电离能可由发射光谱实验得到,其数据见本书附录 7。随着原子序数的增加,第一电离能呈周期性变化。

电离能的大小主要取决于原子核电荷数、原子半径和电子构型。在同一周

期中，从左向右随着核电荷数的增多和原子半径的减小，原子核对外层电子的引力增大，电离能呈递增趋势。这是一般规律，但是有反常现象出现。见如下数据：

元素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$I_1/(kJ \cdot mol^{-1})$	520	900	801	1087	1402	1314	1681	2081
元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$I_1/(kJ \cdot mol^{-1})$	496	738	578	787	1012	1000	1251	1521

短周期主族元素中 O 和 S 失去一个 p 电子后，将得到较稳定的 p 轨道的半充满结构，所以这两种元素的第一电离能分别小于 N 和 P，造成反常。

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$I_1/(kJ \cdot mol^{-1})$	633	659	651	653	717	763	760	737	746	906

长周期过渡元素中 Mn 和 Zn 分别有 $3d^5 4s^2$ 和 $3d^{10} 4s^2$ 对称性高的稳定电子构型，不易失去电子，故电离能较前面元素增加较多。

短周期主族元素的第一电离能从左向右增加的程度较大，原因是其原子半径减小的程度大。过渡元素的第一电离能从左向右增加的程度较小，原因是其原子半径减小的程度小。同样的理由，内过渡元素第一电离能增加的程度更小，且规律性不明显，因为它们新增加的电子是填入$(n-1)$d 或$(n-2)$f 轨道，而最外层基本相同。

在同一主族中从上向下，一方面核电荷数增大，原子核对电子吸引力增大，导致元素的第一电离能增大；另一方面电子层数增加，原子半径增大，电子离原子核远，原子核对外层电子引力减小，将导致元素的第一电离能减小。在这对矛盾中，以后者影响为主导。所以，同一主族中自上而下，元素的电离能总的趋势是减小。见如下数据：

元素	$I_1/(kJ \cdot mol^{-1})$	元素	$I_1/(kJ \cdot mol^{-1})$
Li	520	Be	900
Na	496	Mg	738
K	419	Ca	590
Rb	403	Sr	550
Cs	376	Ba	503

副族元素的电离能，第二过渡系列元素明显小于第三过渡系列元素。原因

是镧系收缩造成第二、第三过渡系列元素的原子半径相近,但第三过渡系列元素的核电荷数要比第二过渡系列元素的大得多。见如下数据:

元素	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$I_1/(kJ\cdot mol^{-1})$	600	640	652	684	702	710	720	804	731	868
元素	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$I_1/(kJ\cdot mol^{-1})$	538	659	728	759	756	814	865	864	890	1007

综合上述讨论可以看到,核电荷数、原子半径和电子构型对电离能均有影响。各周期中稀有气体的电离能最大,其重要原因就是它们的原子最外层具有稳定的 8 电子构型。

同一元素各级电离能的大小规律为 $I_1<I_2<I_3<\cdots$。首先要明确,原子失去一个电子形成 +1 价离子后,有效核电荷数 Z^* 增加,半径 r 减小,故原子核对电子引力增大。所以再失去第二个电子、第三个电子……更加不易。表 5-5 给出了部分主族元素的各级电离能数据。

表 5-5 部分主族元素的各级电离能 单位:$kJ\cdot mol^{-1}$

原子序数	元素符号	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
1	H	1312				
2	He	2372	5250			
3	Li	520	7298	11815		
4	Be	900	1757	14849	21007	
5	B	801	2427	3660	25026	32827

第一电离能数据可以体现原子失去电子的难易,进而说明元素的金属活泼性。表 5-5 的数据还可用以说明元素的常见价态。例如,锂的第一电离能较小,为 520 $kJ\cdot mol^{-1}$,而其第二电离能扩大了十几倍,为 7298 $kJ\cdot mol^{-1}$,这说明锂易于形成 +1 价态。铍的第一和第二电离能较低且接近,分别为 900 $kJ\cdot mol^{-1}$ 和 1757 $kJ\cdot mol^{-1}$,而其第三电离能比第二电离能扩大了数倍,为 14849 $kJ\cdot mol^{-1}$,这说明铍易形成 +2 价态。

5.6.3 电子亲和能

某元素的一个基态的气态原子得到一个电子形成气态 -1 价离子时,所放出的能量称为该元素的电子亲和能,用 E 表示。实际上这是元素的第一电子亲

和能 E_1，与此类似，还有第二电子亲和能 E_2，第三电子亲和能 E_3 等。元素的电子亲和能越大，表示原子得到电子的倾向越大，非金属性一般也越强。

根据第2章化学热力学基础中关于热的符号的规定，体系放出的能量应为负值。但由于历史原因，元素的电子亲和能定义为过程中放出的能量，按着这样的定义，电子亲和能的数值一般为正。元素的第一电子亲和能数据见本书附录8。

在同一周期中，从左向右第一电子亲和能 E_1 基本呈增大趋势。一般来说，电子亲和能随原子半径的减小而增大，因为半径减小，原子核对电子的引力增大。第二、第三两个短周期元素的第一电子亲和能 E_1 数据如下：

元素	Li	Be	B	C	N	O	F
$E_1/(kJ\cdot mol^{-1})$	59.6	—	27.0	121.8	—	141.0	328.2
元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
$E_1/(kJ\cdot mol^{-1})$	52.9	—	41.8	134.1	72.0	200.4	348.6

而在同一族中，从上到下第一电子亲和能 E_1 呈减小趋势。ⅥA 族和ⅦA 族元素的第一电子亲和能 E_1 数据如下：

元素	$E_1/(kJ\cdot mol^{-1})$	元素	$E_1/(kJ\cdot mol^{-1})$
O	141.0	F	328.2
S	200.4	Cl	348.6
Se	195.0	Br	324.5
Te	190.2	I	295.2

ⅥA 族和ⅦA 族的第一种元素氧和氟的电子亲和能并非最大，而比同族中第二种元素甚至第三种元素要小。这是因为氧和氟的原子半径过小，电子云密度过高，以致当原子结合一个电子形成负离子时，由于电子间的互相排斥使放出的能量减小。而硫和氯的原子半径较大，接受电子时电子间的排斥力较小，所以在同族中其电子亲和能是最大的。

电子亲和能的数值一般较电离能的数值小一个数量级，而且已知元素的电子亲和能数据较少，测定的准确性也差，所以其重要性不如元素的电离能。

5.6.4 电负性

元素的电离能表示元素的原子失去电子的可能性，而电子亲和能则表示元

素的原子得到电子的可能性。但在许多化合物形成时，元素的原子经常是既不失电子也不得电子，如 Cl_2 和 H_2 反应，电子只是在它们的原子之间发生偏移。因此，仅从电离能和电子亲和能来衡量元素的金属性或非金属性是不全面的。

1932 年，鲍林提出了电负性 χ 的概念，电负性体现元素的原子在形成化学键时对电子的吸引能力，较全面地反映了元素金属性和非金属性的强弱。鲍林在把元素 F 的电负性指定为 4.0 的基础上，从相关分子的键能数据出发进行计算，并与 F 的电负性 4.0 对比，得到其他元素的电负性数值，因此鲍林的电负性是一个相对的数值。元素电负性的数据见本书附录 9。

1934 年，马利肯（Mulliken）从元素的电离能 I 和电子亲和能 E 综合考虑，提出电负性的新求法：

$$\chi = \frac{1}{2}(I + E) \tag{5-32}$$

这样计算所得的电负性数值为绝对数值。但由于电子亲和能的数据不完全，也难以准确测定，故马利肯电负性的应用受到一定限制。

关于电负性的讨论，多年来层出不穷。较新的研究成果中，有 1989 年艾伦（Allen）的工作。他用下式计算主族元素（包括稀有气体）的电负性：

$$\chi = \frac{m\varepsilon_p + n\varepsilon_s}{m + n} \tag{5-33}$$

式中 m 和 n 分别为某元素原子的 p 轨道和 s 轨道上的电子数，ε_p 和 ε_s 分别为 p 轨道和 s 轨道上的一个电子的平均能量，其数据来自光谱实验结果。这样算得的是电负性的绝对值，为了和鲍林电负性值拟合，将 χ 的 eV 单位乘以 2.30/13.60 因子，即得电负性的光谱标度 χ_s。

下面给出几种元素的电负性数据，一方面可以看出 χ_s 与鲍林的电负性 χ_p 十分吻合，另一方面也可以找出元素电负性的变化规律。

元素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
χ_p	0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	—
χ_s	0.91	1.58	2.05	2.54	3.07	3.61	4.19	4.79
元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
χ_p	0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	—
χ_s	0.87	1.29	1.61	1.92	2.25	2.59	2.87	3.24

元素	χ_p	χ_s	元素	χ_p	χ_s
Li	0.98	0.91	F	3.98	4.19
Na	0.93	0.87	Cl	3.16	2.87
K	0.82	0.73	Br	2.96	2.69
Rb	0.82	0.71	I	2.66	2.36
Cs	0.79	—			

在同一周期中，从左向右随着元素的非金属性逐渐增强而电负性递增。在同一主族中，从上向下随着元素的金属性依次增强而电负性递减。因此，在元素周期表中，右上方的元素氟是电负性最大的元素，而左下方的元素铯是电负性最小的元素。根据电负性的大小，可以衡量元素的金属性和非金属性。一般认为，电负性在 2.0 以上的元素属于非金属元素，而电负性在 2.0 以下的属于金属元素。

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 科学家简介——玻尔	
▶ 科学家简介——薛定谔	
▶ 科顿原子轨道能级图	
▶ 多电子体系的近似解	
▶ 有关电负性的最新研究——重新定义电负性	扫一扫查看资源内容
▶ 影响电负性的因素	
▶ 本章小结	

总结与思考题

5-1　从 1879 年发现阴极射线到 1913 年玻尔理论的建立，在逐步发现原子结构的过程中有哪些重要的历史事件？

5-2　简述玻尔理论的主要内容，如何用玻尔理论解释氢原子线状光谱的规律性？

5-3　简述德布罗意提出的微观粒子具有波粒二象性的假设的具体内容。电子衍射实验如何证实了德布罗意的假设？

5-4　简述不确定原理的主要内容。为什么说不确定原理对于宏观物体的运动没有

意义？

5-5 如何理解“电子的波动性可以看成电子的粒子性的统计结果”？

5-6 波函数与原子轨道的含义是什么？两者有何关系？

5-7 举例说明什么是波函数的角度部分、径向部分？

5-8 $|\psi|^2$ 的物理意义是什么？什么是电子云图、等概率密度面、界面图？$|\psi|^2$ 的图像与电子云图之间有何关系？

5-9 量子数 n, l, m, m_s 各有什么意义？举例说明如何用 4 个量子数描述电子的运动状态。

5-10 什么是屏蔽效应、钻穿效应？什么是能级分裂、能级交错？

5-11 试举例说明核外电子排布要遵循哪些规则？

5-12 试讨论元素的周期与能级组之间内在的对应关系；试指出元素所在的主族族数、副族族数与其原子核外电子层结构的关系；试说明元素周期表划分成哪几个区，各区分别包括哪些族元素。

5-13 试说明原子半径在同周期中总的变化趋势及其原因，对短周期的主族元素、长周期的过渡元素及特长周期的内过渡元素分别进行讨论，并加以比较。

5-14 什么是“镧系收缩”？其影响是什么？

5-15 如何正确理解电离能、电子亲和能和电负性概念？试说明元素的第一电离能、电子亲和能和电负性在元素周期表中的变化规律及其原因，并对于一些违反规律的现象加以讨论。

习题

5-1 巴尔末公式

$$\lambda = B\frac{n^2}{n^2-4}$$

里德伯公式

$$\sigma = R_H\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

试指出上述两个公式之间的内在联系。并由 $R_H = 1.097\times10^5\ cm^{-1}$ 求出巴尔末公式中常数 B 以 pm 为单位的数值。

5-2 试根据里德伯公式求算氢原子核外电子由 $n_2=3$ 能级跃迁至 $n_1=1$ 能级时放出的光波的波数和以 pm 为单位的波长。

5-3 钠的特征黄光波长为 588 nm，试求这种光的频率及光子的能量。

5-4 核外某电子的动能为 13.6 eV，试求该电子德布罗意波的波长。

5-5 用量子数 n, l 和 m 对原子核外 $n=4$ 的所有可能的原子轨道分别进行描述。

5-6 用 4 个量子数 n, l, m 和 m_s 对原子核外 $n=3$ 的所有电子分别进行描述。

5-7 将氢原子核外电子从基态激发到 2s 或 2p 轨道，所需能量是否相同？为什么？若是 He 原子情况又怎样？若是 He^+ 或 Li^{2+} 情况又是怎样？

5-8 波函数的径向概率分布是如何定义的？径向概率分布图是怎样得到的？试画出 s,p,d 各原子轨道的径向概率分布图，归纳概率峰的数目及节面数目与量子数 n 和 l 的关系。

5-9　试画出s,p,d各原子轨道的角度分布图,并注明各波瓣的"+""-"号。进一步分析各角度分布图的对称性。

5-10　试画出鲍林原子轨道近似能级图,并说明该能级图的主要特点及适用范围。

5-11　试画出科顿原子轨道能级图中主量子数 $n \leqslant 4$ 的部分,并说明该能级图的主要特点及适用范围。

5-12　Cu原子形成+1价离子时失去的是4s电子还是3d电子？试用斯莱特规则的计算结果加以说明。

5-13　试分别写出原子序数为24,41和78的元素的名称、符号、电子排布式,并用4个量子数分别表示各价层电子的运动状态。

5-14　已知 M^{2+} 的3d轨道中有5个电子,试推出:

(1) M原子的电子排布式;

(2) M元素的名称和元素符号;

(3) M元素在元素周期表中的位置。

5-15　试指出下列用4个量子数表示的电子运动状态哪些是错误的,并说明出现错误的原因。

(1) $n=3$,　$l=2$,　$m=-2$,　$m_s=\frac{1}{2}$;

(2) $n=4$,　$l=0$,　$m=0$,　$m_s=0$;

(3) $n=3$,　$l=1$,　$m=-1$,　$m_s=-\frac{1}{2}$;

(4) $n=4$,　$l=1$,　$m=-2$,　$m_s=\frac{1}{2}$;

(5) $n=2$,　$l=-1$,　$m=0$,　$m_s=-\frac{1}{2}$;

(6) $n=-2$,　$l=1$,　$m=-1$,　$m_s=\frac{1}{2}$;

(7) $n=3$,　$l=3$,　$m=1$,　$m_s=-\frac{1}{2}$。

5-16　试写出下列元素基态原子的电子排布式,并给出原子序数和元素名称。

(1) 第4个稀有气体;

(2) 第四周期的第6个过渡元素;

(3) 4p轨道半充满的元素;

(4) 电负性最大的元素;

(5) 4f轨道填充4个电子的元素;

(6) 第一个4d轨道全充满的元素。

5-17　试写出下列离子的电子排布式,并给出化学式。

(1) 与Ar电子构型相同的+2价离子;

(2) 与 F^- 电子构型相同的+3价离子;

(3) 原子核中质子数目最少的、3d 轨道全充满的+1 价离子;

(4) 与 Kr 电子构型相同的-1 价离子。

5-18 某原子共有 6 个电子,其状态分别用 4 个量子数表示如下:

① $n=3$, $l=2$, $m=-2$, $m_s=\frac{1}{2}$;

② $n=4$, $l=0$, $m=0$, $m_s=-\frac{1}{2}$;

③ $n=2$, $l=0$, $m=0$, $m_s=\frac{1}{2}$;

④ $n=4$, $l=0$, $m=0$, $m_s=\frac{1}{2}$;

⑤ $n=2$, $l=1$, $m=0$, $m_s=\frac{1}{2}$;

⑥ $n=3$, $l=1$, $m=-1$, $m_s=\frac{1}{2}$。

(1) 试用主量子数与角量子数的光谱学符号相结合的方式(如 2p,3s),表示每个电子所处的轨道;

(2) 试将各条轨道按着能量由高到低的次序排列起来。

5-19 某元素在 Kr 之前,当它的原子失去 3 个电子后,其角量子数为 2 的轨道上的电子恰好是半充满。试推断该元素的名称,并给出其基态原子的电子排布式。

5-20 不查找相关数据表,比较大小并说明原因。

(1) 原子半径:Al 和 Mg,Fe 和 Zn;

(2) 第一电离能:P 和 S,Mo 和 W;

(3) 第一电子亲和能:Li 和 Be,F 和 Cl。

5-21 试根据原子结构理论回答:

(1) 第八周期将包括多少种元素?

(2) 第 111 号元素属于第几周期? 第几族?

(3) 写出第 116 号元素的电子排布式,判断其属于金属元素还是非金属元素?

5-22 简要回答下列问题:

(1) 比较 Na^+ 和 Ne 的第一电离能 I_1 的大小,并说明原因;

(2) B 原子的第一、第二、第三、第四电离能分别为 801 kJ · mol^{-1},2427 kJ · mol^{-1},3660 kJ · mol^{-1},25026 kJ · mol^{-1},试说明 B 原子各级电离能变化的原因,并预测 B 原子稳定的最高价态。

5-23 若 4 个量子数 n, l, m 和 m_s 的取值及相互关系重新规定如下:

n 为正整数。对于给定的 n 值,l 可以取下列 n 个值:

$$l=0,1,2,\cdots,(n-1)$$

对于给定的 l 值,m 可以取下列$(l+1)$个值:

$$m=0,+1,+2,\cdots,+l$$

$$m_s = \pm\frac{1}{2}$$

据此可以得到新的元素周期表。试根据新的元素周期表回答下列问题：

(1) 第二、第四周期各有多少种元素？

(2) p 区元素共有多少列？

(3) 位于第三周期、最右一列的元素的原子序数是多少？

(4) 原元素周期表中电负性最大的元素，在新的元素周期表中位于第几周期、第几列？

(5) 新的元素周期表中第一个具有 d 电子的元素，在原元素周期表中位于第几周期、第几列？

第 5 章习题参考答案

6 分子结构和共价键理论

目　录

6.1 路易斯理论 …… 193
6.2 价键理论 …… 195
6.2.1 共价键的本质 …… 195
6.2.2 价键理论的要点 …… 196
1. 共价键的形成 …… 197
2. 共价键的饱和性和方向性 …… 198
3. 共价键的类型 …… 199
4. 键参数 …… 200
6.3 杂化轨道理论 …… 201
6.3.1 杂化概念 …… 201
6.3.2 杂化轨道类型 …… 203
1. s-p 型杂化 …… 203
2. s-p-d 型杂化 …… 204
3. 等性杂化和不等性杂化 …… 206
6.3.3 π 键和大 π 键 …… 207
6.4 价层电子对互斥理论 …… 209
6.4.1 中心价层电子的总数和对数 …… 209
6.4.2 电子对数和电子对空间构型的关系 …… 210
6.4.3 分子构型和电子对空间构型的关系 …… 210
6.4.4 多重键的处理 …… 213
6.4.5 影响键角的因素 …… 214
1. 孤电子对和重键的影响 …… 214
2. 中心和配体电负性的影响 …… 214
6.5 分子轨道理论 …… 217
6.5.1 分子轨道理论要点 …… 218
6.5.2 原子轨道线性组合三原则 …… 220

1. 对称性匹配原则 …… 220
2. 能量相近原则 …… 220
3. 轨道最大重叠原则 …… 220
6.5.3 分子轨道中的电子排布 …… 220
1. 分子轨道能级图 …… 220
2. 同核双原子分子 …… 221
3. 异核双原子分子 …… 223
拓展学习资源 …… 225
总结与思考题 …… 225
习题 …… 226

第 6 章

分子结构和共价键理论

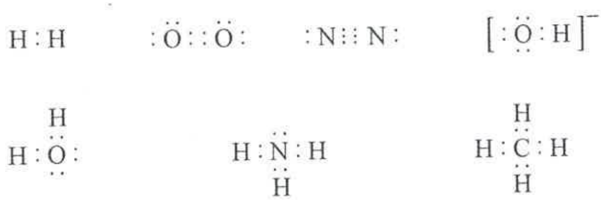
20 世纪 30 年代以来，随着量子力学理论的建立及其在化学领域的应用，分子结构和化学键理论的研究得到快速发展。化学键指的是原子或离子之间的强相互作用，主要分为离子键、共价键和金属键 3 种类型。化学键的键能一般在一百到几百千焦每摩尔。多原子分子或离子内部原子之间的结合力一般是共价键。本章主要介绍经典共价键理论和现代共价键理论，以及共价键与分子或离子构型的关系。

6.1 路易斯理论

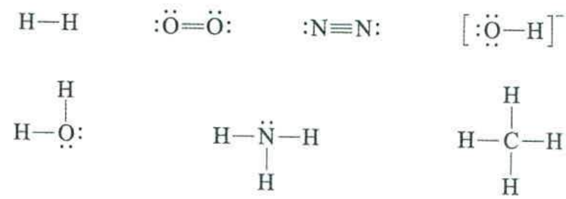
1916 年，美国科学家路易斯（Lewis）提出了共价键理论，用来解释同种元素原子形成的单质分子和电负性相近的不同元素原子形成的稳定分子的事实，该理论也被称为路易斯理论或经典共价键理论。

路易斯理论认为，同种元素的原子之间及电负性相近的不同元素的原子之间可以通过共用电子对形成分子，通过共用电子对形成的化学键称为共价键（covalent bond），形成的分子称为共价分子。在分子中，每个原子均应具有稳定的稀有气体原子的 8 电子外层电子构型（He 为 2 电子），习惯上称为“八隅体规则”。分子中原子间不是通过电子的转移，而是通过共用一对或几对电子来实现 8 电子稳定构型的。每一个共价分子都有一种稳定的符合“八隅体规则”的电子结构形式，称为路易斯结构式。

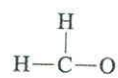
在路易斯结构式中，用小黑点表示电子，如：



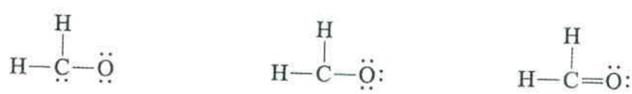
为了表示方便,共用一对电子通常用一短线代表,即表示形成一个单键,共用两对电子,则用两道短线代表,即形成一个双键,共用 3 对电子,则用 3 道短线代表,形成一个三键,如:



对于较复杂的分子,写路易斯结构式时应先计算出分子中各原子的价层电子数之和,写出其单键骨架结构式,再根据"八隅体规则"判断该分子的路易斯结构式。例如甲醛分子(CH_2O),计算出来一个 C 原子、两个 H 原子和一个 O 原子总的价层电子数为 $4+(1\times2)+6=12$,其单键骨架结构式为



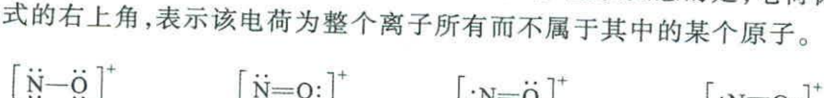
单键共用去了 3 对电子,即 6 个价层电子,还剩下的 6 个价层电子有如下 3 种排布方式:



(a) (b) (c)

根据"八隅体规则",很容易判断出(c)为甲醛的路易斯结构式。

又如 NO^+,N 原子和 O 原子的价层电子数相加再减去一个电子,所以它共有 10 个价层电子。其单键骨架结构只能是 N—O,用去两个价层电子,剩下的 8 个价层电子无论是按如下(a)中以孤对方式分配给两个原子,还是按(b)和(c)那样将 N—O 单键改成双键,都不能满足"八隅体规则",只有将单键改成三键,才能满足要求。因此,(d)才是 NO^+ 的路易斯结构式。应该注意的是,电荷标在了结构式的右上角,表示该电荷为整个离子所有而不属于其中的某个原子。



(a) (b) (c) (d)

路易斯的共价键概念初步解释了一些简单非金属原子间形成共价分子或离子的过程,并明确地表现出共价键与离子键的区别,但它没有揭示共价键的本质和特征。另外,"八隅体规则"例外的情况很多。例如,在 BeF_2 分子和 BF_3 分子

中，Be 原子和 B 原子周围的电子数分别为 4 和 6；又如，在 PCl_5 分子和 SF_6 分子中，P 原子和 S 原子周围的电子数分别为 10 和 12，都没有满足 8 电子构型。某些分子即使可以表示出 8 电子构型，但分子表现出来的性质也与该种路易斯结构式不符，例如 O_2 分子的磁性等，就不能用路易斯理论解释，后面在讲述分子轨道理论时会涉及。

尽管路易斯理论尚有许多不尽如人意之处，但路易斯的电子对成键概念却为现代共价键理论奠定了基础。

6.2 价键理论

价键理论也称为电子配对法（VB 法）。1927 年，德国化学家海特勒（Heitler）和伦敦（London）用量子力学处理 H_2 分子结构获得成功，后经鲍林等人发展建立了现代价键理论（valence bond theory，VBT）。

6.2.1 共价键的本质

经典的共价键理论，即路易斯理论，初步揭示了共价键与离子键的不同，但没有说明共价键的本质。1927 年，海特勒和伦敦在用量子力学处理 H_2 分子时，得到了 H_2 分子势能曲线，描述了 H_2 分子的能量与两个 H 原子核间距之间的关系，并反映出电子状态对成键的影响，如图 6-1 所示。

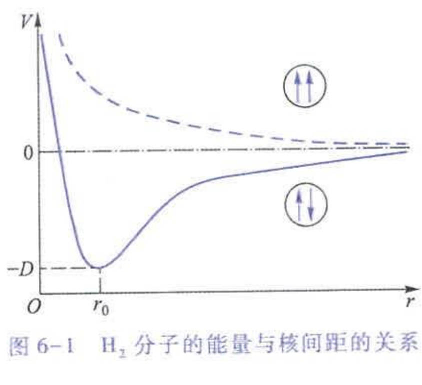


图 6-1 H_2 分子的能量与核间距的关系

假定 A，B 两个氢原子中电子的自旋是相反的，当两个氢原子相互接近时，A 原子的电子不仅受 A 原子核的吸引，而且也受 B 原子核的吸引。同样，B 原子的电子也同时受到 B 原子核和 A 原子核的吸引。整个体系的能量低于两个氢原子单独存在时的能量。量子力学计算结果表明，当体系的能量达到最低点 $V=-D$ 时，核间距 r_0 为 87 pm（实验值约为 74 pm）。如果两个原子继续靠近，由

于原子核之间的斥力逐渐增大，使体系能量升高，如图 6-1 中实线所示。因此，r_0 为体系能量最低的平衡距离，两个氢原子保持 r_0 距离形成化学键，这种状态称为氢分子的基态。

如果两个氢原子的电子自旋平行，当它们互相靠近时，量子力学可以证明，它们将产生相互排斥作用，核间距越小，排斥作用越大。如图 6-1 中虚线所示，体系的能量始终高于两个单独存在的氢原子的能量，不能形成稳定的化学键，这种不稳定的状态称为氢分子的推斥态。

基态分子和推斥态分子在电子云分布上也有很大差别，利用量子力学原理，可以计算出基态分子和推斥态分子的电子云分布。计算结果表明，如图 6-2(a) 所示的基态分子中两核间的电子概率密度 $|\psi|^2$ 远远大于如图 6-2(b) 所示的推斥态分子中两核间的电子概率密度。由于基态分子中自旋相反的两个电子的电子云密集在两个原子核之间，降低了两核之间的正电排斥，使体系能量降低，从而能形成稳定的共价键，如图 6-2(c) 所示。而推斥态分子的两个电子的电子云在核间稀疏，如图 6-2(d) 所示，电子概率密度几乎为零，体系的能量升高，所以不能成键。

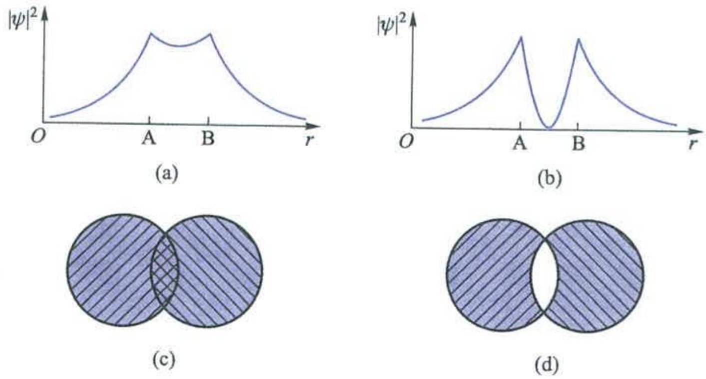


图 6-2　H_2 分子的两种状态的 $|\psi|^2$ 和电子云示意图

从共价键形成来看，共价键的本质是电性的。共价键的结合力是两个原子核对共用电子对形成的负电区域的吸引力，而不是阴、阳离子之间的库仑作用力。

6.2.2　价键理论的要点

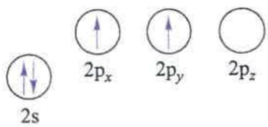
1930 年，鲍林等人发展了量子力学对氢分子成键的处理结果，建立了现代价键理论。

1. 共价键的形成

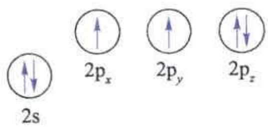
如果 A,B 两个原子各有一个未成对的电子,两个单电子则可以自旋相反的方式相互配对,在两原子间形成稳定的共价单键。如果 A,B 两个原子各有两个或 3 个未成对的电子,那么自旋相反的单电子可以两两配对,形成共价双键或三键。例如,氮原子外层的 3 个 2p 电子分别占有 $2p_x$,$2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道,它可以与另一个氮原子的 3 个自旋相反的成单电子配对,形成共价三键而结合成氮分子。对水分子来说,氧原子外层有两个成单的 2p 电子,而氢原子只有一个成单的 1s 电子,因此,一个氧原子与两个氢原子形成 AB_2 型的 H_2O 分子。

在成键过程中,两个单电子以自旋相反的方式配对,形成稳定的化学键,会释放出能量,使体系的能量降低,这是共价键形成的能量依据,也就是说共价键形成符合能量最低原理。

对于 CO 分子来说,碳原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$:



氧原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$:



碳原子的两个成单的 2p 电子可与氧原子的两个成单的 2p 电子形成两个如上所述的共价键。现在考察 CO 分子中的第三个化学键,氧原子中还有两个已成对的 $2p_z$ 电子,而碳原子中还有一条空的 $2p_z$ 轨道,这两个电子可为两条 $2p_z$ 轨道所共用,于是在 C 原子和 O 原子之间也形成一个共价键。

这个共价键与 H_2,N_2,H_2O 等分子中的共价键及 CO 分子中的前两个共价键有所不同,其差别在于共用电子对由成键原子提供方式的不同。共价键的共用电子对可以由成键的两个原子各提供一个电子所组成,如 H_2,N_2,H_2O 等分子中的共价键及 CO 分子中的前两个共价键;共价键的共用电子对也可以由成键的两个原子中的一个原子提供,如 CO 分子中的第三个共价键。这种共价键称为配位共价键,或称为共价配键。形成配位共价键的条件是其中一个原子的价电子层有未共用的电子对,称为孤电子对,另一个原子的价电子层有接受孤电子对的空轨道。提供电子对的原子为电子给予体,接受电子对的原子为电子接受体。

配位共价键通常用"→"表示,例如上述的 CO 分子的结构式可写为

$$C \leftleftarrows O$$

应该注意的是，正常共价键与配位共价键的差别，仅仅表现在键的形成过程中，虽然共用电子对来源不同，但在共价键形成后，二者并无差别。例如，在 NH_4^+ 中，四个 N—H 键是完全等同的，尽管其中一个化学键曾是 NH_3 与 H^+ 之间的配位共价键。

2. 共价键的饱和性和方向性

共价键的饱和性是指每个原子成键的总数或与其以单键相连的原子的数目是一定的。共价键是电子对的共用，对于每个参与成键的原子来说，其未成对的单电子数是一定的，所以形成共用电子对的数目也是一定的。例如，氯原子最外层有一个未成对的 3p 电子，它与另一个氯原子 3p 轨道上的一个电子配对形成双原子分子 Cl_2 后，每个氯原子就不再有成单电子，即使再有第三个氯原子与 Cl_2 接近，也不能形成 Cl_3。氮原子最外层有 3 个未成对电子，两个氮原子可以共用 3 对电子以共价三键结合成 N_2 分子，一个氮原子也可以与 3 个氢原子分别共用一对电子结合成 NH_3 分子，形成 3 个共价单键。

形成共价键时，成键的原子轨道一定要在对称性一致的前提下发生重叠，原子轨道的重叠程度越大，两核间电子的概率密度就越大，形成的共价键就越稳定，即共价键的形成遵循原子轨道最大重叠原理。

原子轨道在空间有一定的形状和取向，这一点在第 5 章讨论原子轨道的角度分布时已经清楚。原子轨道之间只有沿着一定的方向进行最大程度的重叠，以形成共价键，才能保证成键原子轨道对称性的一致。这就是共价键的方向性。例如，在形成氟化氢分子时，氢原子的 1s 电子与氟原子的一个未成对 $2p_x$ 电子形成共价键。1s 轨道与 $2p_x$ 轨道只有沿着 x 轴方向发生最大程度重叠，才能保证其对称性的一致，形成稳定的共价键，如图 6-3(a)所示，x 轴是两成键轨道的旋转轴。1s 轨道与 $2p_x$ 轨道若沿着 y 轴方向重叠，如图 6-3(b)所示，两轨道不再有共同的对称性。

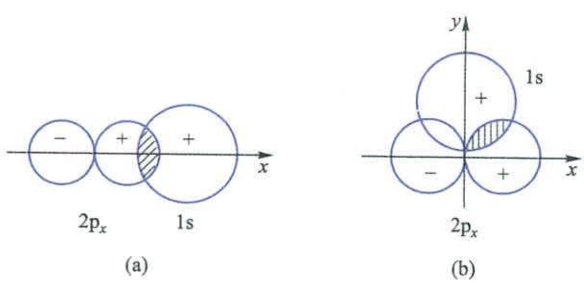


图 6-3 HF 分子中共价键的方向性

3. 共价键的类型

由于原子轨道重叠方式不同，可以形成不同类型的共价键。成键的两个原子核间的连线称为键轴，按成键原子轨道与键轴之间的关系，共价键的键型主要分为 σ 键和 π 键两种。

(1) σ 键

如果原子轨道沿键轴方向按"头碰头"的方式发生重叠，则键轴是成键原子轨道的旋转轴，即原子轨道绕着键轴旋转时，图形和符号均不发生变化。这种共价键称为 σ 键。如 H_2 分子中的 s-s 轨道重叠、HCl 分子中的 p_x-s 轨道重叠、Cl_2 分子中的 p_x-p_x 轨道重叠都是"头碰头"方式的重叠，如图 6-4(a)所示，这些都是 σ 键。

(2) π 键

如果原子轨道按"肩并肩"方式发生重叠，那么成键的原子轨道对通过键轴的一个节面呈反对称性，也就是成键轨道在该节面上下两部分图形一样，但符号相反。这种共价键称为 π 键。如图 6-4(b)所示，p_y-p_y 和 p_z-p_z 沿 x 轴重叠时，都是以"肩并肩"方式进行的，这些轨道的重叠都形成 π 键。

以 N_2 分子为例，氮原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$，以 x 轴为键轴，当两个氮原子结合时，两个氮原子的 p_x 轨道沿着 x 轴方向，以"头碰头"的方式重叠，形成一个 σ 键。而氮原子的 p_y-p_y 轨道和 p_z-p_z 轨道与 x 轴方向垂直，不能再沿着 x 轴方向以"头碰头"的方式重叠，只能在 y 轴和 z 轴方向以互相平行的"肩并肩"方式进行重叠，形成两个 π 键，如图 6-5 所示。

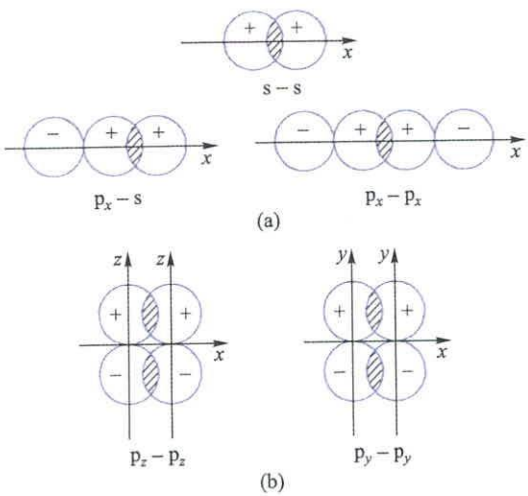


图 6-4　σ 键和 π 键示意图

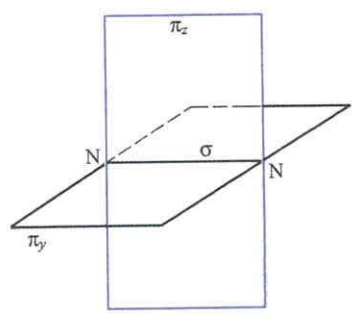


图 6-5　N_2 分子成键示意图

从以上 σ 键和 π 键形成来看，沿着键轴方向以“头碰头”方式重叠的原子轨道能够发生最大程度重叠，键轴为原子轨道重叠部分的任意多次旋转轴。形成的 σ 键具有键能大、稳定性高的特点。以“肩并肩”方式重叠的原子轨道，其重叠部分对通过键轴的一个节面呈反对称性，即图形相同但符号相反。π 键轨道的重叠程度要比 σ 键轨道的重叠程度小。因此，π 键的键能小于 σ 键的键能，π 键的稳定性低于 σ 键。但 π 键的电子比 σ 键的电子活泼，容易参与化学反应。

除了以上讨论的最简单的 σ 键和 π 键之外，还有很多其他类型的共价键，如共轭体系中的大 π 键，某些含氧酸中的反馈 π 键，$[Re_2Cl_8]^{2-}$ 中的 δ 键等，将在后面章节讨论。

4. 键参数

经常用几个物理量对于化学键进行简单的描述，这些物理量称为键参数。

（1）键能

对于双原子分子，A 原子与 B 原子之间所成化学键的键能 E_{A-B} 等于键的解离能 D_{A-B}。

$$AB(g) = A(g) + B(g) \quad \Delta H = E_{A-B}$$

但对于多原子分子，则要注意键能与解离能的区别及联系。下面以多原子分子 H_2S 的化学键来说明这个问题。

$$H_2S(g) = H(g) + HS(g) \quad \Delta H_1 = D_1 = 381.18\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$HS(g) = H(g) + S(g) \quad \Delta H_2 = D_2 = 353.57\ kJ \cdot mol^{-1}$$

两级解离能 D_1 和 D_2 的值不同。其中 H—S 键的键能可由下式定义并求出：

$$\begin{aligned} E_{H-S} &= \frac{D_1 + D_2}{2} \\ &= \frac{381.18\ kJ \cdot mol^{-1} + 353.57\ kJ \cdot mol^{-1}}{2} \\ &= 367.38\ kJ \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

计算结果 H—S 键的键能 $E_{H-S} = 367.38\ kJ \cdot mol^{-1}$。

（2）键长

分子中成键两原子的核间距离称为键长。考察下面所列化学键的键长与键能的数据，可以看出一般化学键的键长越小，则其键能越大，化学键越强。

化学键	键长/pm	键能 /(kJ · mol⁻¹)
C—C	154	368
C═C	134	682
C≡C	120	962

在不同化合物中的相同化学键,其键长、键能并不相等。在数据表中见到的键长、键能数值一般属于平均结果。

(3) 键角

键角只存在于多原子分子中。分子中某一原子与其他两原子成键,两键轴之间的夹角称为键角。例如 H_2S 分子中,H—S—H 键角为 92°7′,决定了 H_2S 分子的构型为 V 形。又如 CO_2 分子中,O—C—O 键角为 180°,则 CO_2分子为直线形。

所以说键角是反映分子几何构型的重要因素。

6.3 杂化轨道理论

为了从理论上解释多原子分子或离子的立体结构,1931 年,鲍林在量子力学的基础上提出了杂化轨道理论(hybrid orbital theory)。

6.3.1 杂化概念

首先以甲烷为例讨论分子的成键情况和构型。在 CH_4 分子中,碳原子的价层电子构型为 $2s^22p_x^12p_y^1$,有两个未成对电子,所以它只能与两个氢原子形成两个共价单键。若考虑将碳原子的一个 2s 电子激发到 2p 轨道上,碳原子激发态的价层电子构型为 $2s^12p_x^12p_y^12p_z^1$,这样碳原子就可以与 4 个氢原子形成 4 个 C—H σ 键。但是在这 4 个 σ 键中,3 个键是由碳原子的 2p 轨道与氢原子的 1s 轨道重叠形成的,这 3 个键是等同的,互相垂直,键角为 90°。而另外一个 σ 键是由碳原子的 2s 轨道与氢原子的 1s 轨道形成的,它与上述 3 个键不同。总之 4 个C—H 键是不等同的,但是这与实验事实不符。用前面学习过的化学键理论无法解释这一现象。

鲍林假设,甲烷的中心碳原子在形成化学键时,价电子层的 4 条原子轨道并不维持原来的状态,而是发生"杂化",得到 4 条等同的轨道,再与氢原子的 1s 轨道成键。所谓杂化就是指在形成分子时,由于原子的相互影响,中心原子的若干能量相近的原子轨道重新组合成一组新的原子轨道。这种轨道重新组合的过程叫做杂化,所形成的新轨道称为杂化轨道。

原子轨道为什么要杂化？这是因为形成杂化轨道后成键能力增强，即杂化轨道的成键能力比未杂化的原子轨道强，形成的分子更稳定。在形成分子过程中，通常存在激发、杂化、轨道重叠等过程。下面以甲烷分子的形成为例加以说明。

① 激发　碳原子的基态电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$，在与氢原子结合时，为使成键数目等于 4，2s 轨道的一个电子被激发到空的 $2p_z$ 轨道上，如图 6-6(a)所示，碳原子以激发态 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 参与成键。从基态变为激发态所需要的能量，可以由形成共价键数目的增加而释放出更多的能量来补偿。因为碳原子在基态只能形成两个化学键，而激发态可以形成 4 个化学键。

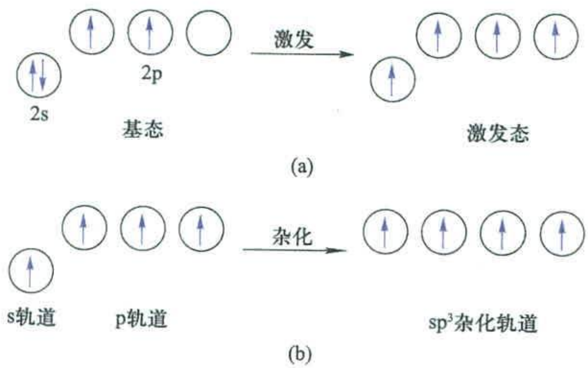


图 6-6　碳原子中电子的激发和 sp^3 杂化

② 杂化　处于激发态的 4 条不同类型的原子轨道，即一条 2s 轨道和 3 条 2p 轨道，线性组合成一组新的轨道，即杂化轨道。杂化轨道具有特定形状的角度分布图，也具有特定的空间分布方向，杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道的数目。应该注意的是，原子轨道的杂化，只有在形成分子过程中才会发生，孤立的原子其轨道不可能发生杂化。而且只有能量相近的轨道，如 2s 轨道和 2p 轨道，才能发生杂化，能量相差太大的轨道，如 1s 轨道和 2p 轨道，也不能发生杂化。在形成 CH_4 分子时，由碳原子激发态的 2s，$2p_x$，$2p_y$，$2p_z$ 轨道重新组合成 4 条杂化轨道，见图 6-6(b)。杂化轨道指向四面体的 4 个顶角。该杂化轨道由一条 s 轨道和 3 条 p 轨道杂化而成，称为 sp^3 杂化轨道。

事实上在成键的过程中，激发和杂化是同时发生的。

③ 轨道重叠　杂化轨道与其他原子轨道重叠形成化学键时，同样要满足原子轨道最大重叠原理。原子轨道重叠越多，形成的化学键越稳定。由于杂化轨道的电子云分布更集中，所以其成键能力比未杂化的各原子轨道的成键能力强。物质的分子构型是由满足原子轨道最大重叠的方向决定的，如在 CH_4 分子中，4 个氢原子的 1s 轨道在四面体的 4 个顶点位置与碳原子的 4 条杂化轨道重叠最大，因此，

决定了 CH_4 分子的构型是正四面体形，H—C—H 键角为 109°28′。

6.3.2 杂化轨道类型

根据组成杂化轨道的原子轨道的种类和数目，以及杂化轨道之间能量的高低，可以将杂化轨道分成不同的类型。

1. s-p 型杂化

只有 s 轨道和 p 轨道参与的杂化称为 s-p 型杂化，主要有以下 3 种。

（1）sp 杂化

sp 杂化轨道是由一条 ns 轨道和一条 np 轨道组合而成的，其角度分布图的形状不同于杂化前的 s 轨道和 p 轨道，见图 6-7(a)。每条杂化轨道含有 $\frac{1}{2}$ 的 s 轨道成分和 $\frac{1}{2}$ 的 p 轨道成分。两条杂化轨道在空间的分布方向呈直线形，夹角为 180°，图 6-7(b)对此进行了粗略的表达。

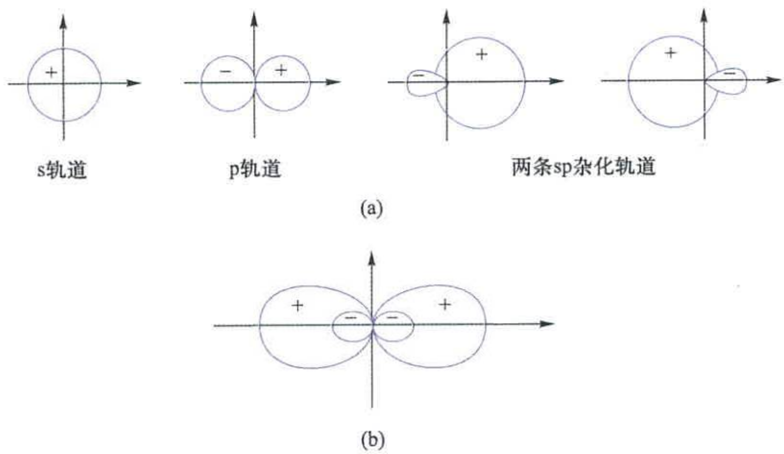


图 6-7 两条 sp 杂化轨道在空间的分布方向

图 6-8 是 $BeCl_2$ 分子成键情况的示意图。当 Be 原子与 Cl 原子形成 $BeCl_2$ 分子时，基态 Be 原子 $2s^2$ 中的一个电子激发到 2p 轨道，一条 s 轨道和一条 p 轨道杂化，形成两条 sp 杂化轨道，杂化轨道间夹角为 180°。Be 原子的两条 sp 杂化轨道与两个 Cl 原子的 p 轨道重叠形成 σ 键，决定 $BeCl_2$ 分子的构型是直线形。

（2）sp^2 杂化

sp^2 杂化轨道是由一条 ns 轨道和两条 np 轨道组合而成的，每条杂化轨道含有 $\frac{1}{3}$ 的 s 轨道成分和 $\frac{2}{3}$ 的 p 轨道成分。3 条 sp^2 杂化轨道在空间的分布指向平

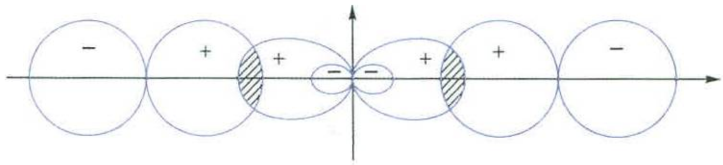


图 6-8　$BeCl_2$ 分子成键情况的示意图

面三角形的3个顶点，杂化轨道间夹角为120°。

图6-9是 BF_3 分子中 sp^2 杂化轨道形成的示意图。B原子的基态电子构型为 $1s^22s^22p_x^1$，当B原子与F原子形成 BF_3 分子时，基态B原子 $2s^2$ 中的一个电子激发到一条空的2p轨道，使B原子的电子构型变为 $1s^22s^12p_x^12p_y^1$。一条2s轨道和两条2p轨道杂化，形成3条 sp^2 杂化轨道，它们分别指向平面三角形的3个顶点。

指向平面三角形的3个顶点的B原子的3条 sp^2 杂化轨道与3个F原子的p轨道重叠形成3个σ键，决定 BF_3 分子的构型是平面三角形。

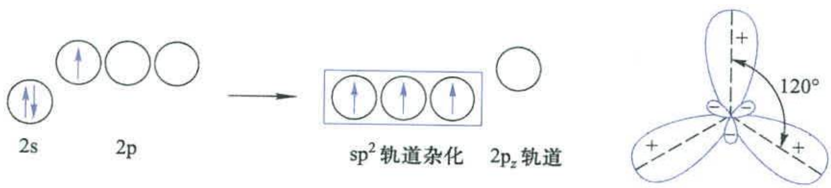


图 6-9　BF_3 分子中 sp^2 杂化轨道形成的示意图

(3) sp^3 杂化

sp^3 杂化轨道是由一条 ns 轨道和3条 np 轨道组合而成的，每条杂化轨道含有 $\frac{1}{4}$ 的s轨道成分和 $\frac{3}{4}$ 的p轨道成分。4条 sp^3 轨道在空间的分布指向正四面体的4个顶点，杂化轨道间夹角为109°28′。

sp^3 杂化的典型例子是 CH_4 分子，即C原子的一个 $2s^2$ 电子激发到空的2p轨道，一条2s轨道和3条2p轨道杂化，形成4条 sp^3 杂化轨道，图6-6示意了这一过程。指向正四面体的4个顶点的C原子的4条 sp^3 杂化轨道与4个H原子的1s轨道重叠形成4个σ键，决定 CH_4 分子的构型是正四面体形。

2. s-p-d 型杂化

ns 轨道、np 轨道和 nd 轨道一起参与的杂化称为s-p-d型杂化，主要有以下3种。

(1) sp^3d 杂化

sp^3d 杂化轨道是由一条 ns 轨道、3 条 np 轨道和一条 nd 轨道组合而成的，它的特点是 5 条杂化轨道在空间呈三角双锥形分布，杂化轨道间夹角为 90°，120°或 180°。

图 6-10 是 sp^3d 杂化和 PCl_5 分子的结构示意图。P 原子的基态电子构型为 $1s^22s^22p^63s^23p^3$，当 P 原子与 Cl 原子形成 PCl_5 分子时，基态 P 原子 $3s^2$ 中的一个电子激发到一条空的 3d 轨道，使 P 原子的电子构型变为 $1s^22s^22p^63s^13p_x^13p_y^13p_z^13d^1$。一条 3s 轨道、3 条 3p 轨道和一条 3d 轨道杂化，形成 5 条 sp^3d 杂化轨道。P 原子的 5 条 sp^3d 杂化轨道在空间呈三角双锥形分布，与 5 个 Cl 原子中各一条 p 轨道重叠共形成 5 个 σ 键，故 PCl_5 分子的构型是三角双锥形。三角双锥底面内的 3 个P—Cl 键键角为 120°，指向三角双锥顶点的两个 P—Cl 键互成 180°角，且与三角锥底面内的 P—Cl 键的夹角为 90°。

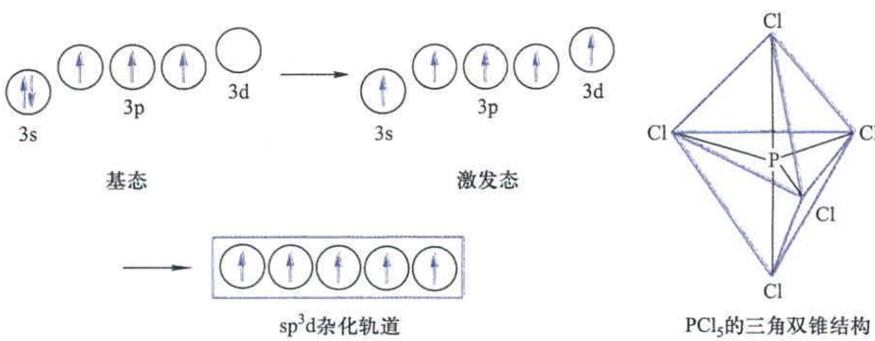


图 6-10 sp^3d 杂化和 PCl_5 分子的结构示意图

(2) sp^3d^2 杂化

sp^3d^2 杂化轨道是由一条 ns 轨道、3 条 np 轨道和两条 nd 轨道组合而成的，它的特点是 6 条杂化轨道在空间呈正八面体形分布，杂化轨道间夹角为 90°或 180°。

图 6-11 是 sp^3d^2 杂化和 SF_6 分子的结构示意图。S 原子的基态电子构型为 $1s^22s^22p^63s^23p^4$。由于 S 原子有空的 3d 轨道，在形成 SF_6 分子时，一个 3s 电子和一个已成对的 3p 电子分别激发到空的 3d 轨道，由一条 3s 轨道、3 条 3p 轨道和两条 3d 轨道杂化，形成 6 条 sp^3d^2 杂化轨道。S 原子的 6 条 sp^3d^2 杂化轨道在空间呈正八面体形分布，分别与 6 个 F 原子中各一条 2p 轨道重叠共形成 6 个 σ 键，故 SF_6 分子的构型是正八面体形。

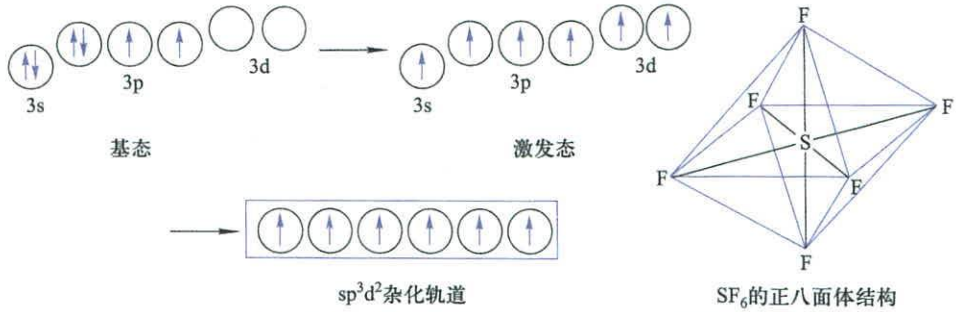


图 6-11　sp^3d^2 杂化和 SF_6 分子的结构示意图

(3) sp^3d^3 杂化

sp^3d^3 杂化也是 s-p-d 型杂化的一种。sp^3d^3 杂化轨道是由一条 ns 轨道、3 条np 轨道和 3 条 nd 轨道组合而成的,它的特点是 7 条杂化轨道在空间呈五角双锥形分布。

此外,还有以内层的$(n-1)$d 轨道与 ns 轨道、np 轨道一起参与的杂化方式,它主要存在于过渡金属配位化合物中,详细的内容将在第 11 章配位化学基础中讨论。

杂化轨道成键时,要满足原子轨道最大重叠原理,即轨道重叠越多,形成的化学键越稳定。因为杂化轨道电子云分布更集中,所以杂化轨道的成键能力比未杂化的各原子轨道的成键能力强,形成的分子也更稳定。

3. 等性杂化和不等性杂化

杂化过程中形成的杂化轨道可能是一组能量简并的轨道,也可能是一组能量彼此不相等的轨道。因此,轨道的杂化可分为等性杂化和不等性杂化。

(1) 等性杂化

一组杂化轨道中,若各条轨道的成分相等,则杂化轨道的能量相等,这种杂化称为等性杂化。如上面讨论过的 CH_4 分子中,中心 C 原子为 sp^3 杂化,每条 sp^3 杂化轨道的成分都是等同的,都含有$\frac{1}{4}$的 s 轨道成分和$\frac{3}{4}$的 p 轨道成分,4 条杂化轨道的能量相等,故 CH_4 分子中 C 原子的杂化属于 sp^3 等性杂化。前面涉及的 $BeCl_2$ 分子中 Be 原子的 sp 杂化、BF_3 分子中 B 原子的 sp^2 杂化和 SF_6 分子中 S 原子的 sp^3d^2 杂化均属于等性杂化。

(2) 不等性杂化

一组杂化轨道中,若各条轨道的成分并不相等,则杂化轨道的能量不相等,这种杂化称为不等性杂化。若参与杂化的原子轨道不仅包含具有未成对电子的原子

轨道,也包含具有成对电子的原子轨道,这种情况下的杂化经常是不等性杂化。

在水分子中,氧原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^4$,根据电子配对理论,氧原子的 2s 电子和一条 2p 轨道上的孤电子对不参与成键,另外两个成单的 p 电子与两个氢原子的 1s 电子形成两个共价键,H—O—H 的键角应为 90°。实验测得键角为 104°31′。理论与实际之间不符合。根据杂化轨道理论,氧原子的一条 2s 轨道和 3 条 2p 轨道也发生 sp^3 杂化,但形成的 4 条 sp^3 杂化轨道能量并不一致,为 sp^3 不等性杂化。有两条杂化轨道的能量较低,被两对孤电子对所占据;另外两条杂化轨道的能量较高,为单电子所占据,这两条杂化轨道与两个氢原子的 1s 轨道形成两个 σ 键,如图 6-12 所示。

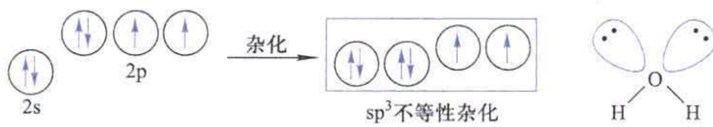


图 6-12 水分子中氧原子的 sp^3 不等性杂化与水分子的构型

按 sp^3 杂化轨道的四面体空间分布,两个 O—H 键之间的夹角应为 109°28′,实际上由于两对孤电子对不参与成键,电子云集中在氧原子周围,对成键电子对所占据的杂化轨道有排斥作用,导致两个 O—H 键之间的夹角减小为 104°31′。

同样,在氨分子中,氮原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$。2s 电子尽管是成对的,但仍和 $2p_x$,$2p_y$,$2p_z$ 轨道杂化,形成 4 条 sp^3 不等性杂化轨道。其中 3 条能量较高的杂化轨道被单电子所占据,一条能量较低的杂化轨道为孤电子对所占据。3 条单电子的杂化轨道与 3 个氢原子的 1s 轨道成键,另一条孤电子对占据的轨道不参与成键。但是由于孤电子对对 N—H 键成键电对的排斥作用,导致键角小于 109°28′。氨分子的构型称为三角锥形。

用杂化轨道理论讨论问题,是在已知分子的构型尤其是键角的基础上进行的。由于配体的不同乃至某方向上缺少配体等,可能导致键角的不同,这时参与杂化的轨道在形成的杂化轨道中的分配就会不相等。这种杂化也应算作不等性杂化,尽管几个杂化轨道中的电子数是相等的。关于杂化轨道的波函数的计算,将在后续的结构化学中学习,得到了各杂化轨道的波函数,自然会解决等性杂化和不等性杂化的问题。

6.3.3 π 键和大 π 键

苯分子的结构是一个平面六元环,每个键角均为 120°,因此每个碳原子均有一个 $2s^2$ 电子激发到空的 2p 轨道,且均发生 sp^2 杂化。3 条含有单电子的 sp^2 杂化轨道分别与相邻的两个碳原子的 sp^2 杂化轨道和一个氢原子的 1s 轨道重叠

形成3个σ键。同时，每个碳原子上还有一条具有单电子的未参与杂化的$2p_z$轨道。它们垂直于苯的分子平面，互相平行、能量相同、对称性匹配。相邻两个碳原子的$2p_z$轨道“肩并肩”重叠形成π键。于是苯分子的结构可以认为是单双键交替的六元环，如图6-13所示。

关于苯分子的结构研究表明，它的6个C—C键是完全一致的，没有单双键之分，每个键的强度均介于单键和双键之间。这一实验事实可以用下面讨论的大π键进行解释。苯分子中6个碳原子上的未参与杂化的$2p_z$轨道，它们能量相同、对称性匹配，相互重叠形成一个大π键，用符号Π_6^6表示这个键。Π_6^6中右下的6表示有6个原子的轨道互相重叠，即有6个中心；右上的6表示有6个电子在这些互相重叠的轨道中运动。图6-14为苯分子大π键示意图。

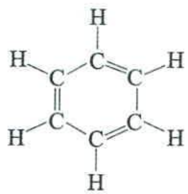


图6-13　苯分子单双键交替的六元环结构

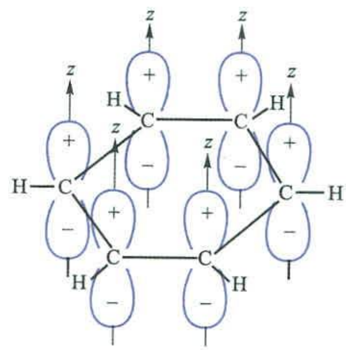


图6-14　苯分子大π键示意图

在一个具有平面结构的多原子分子中，如果彼此相邻的3个或多个原子中有垂直于分子平面的、对称性一致的、未参与杂化的原子轨道，那么这些轨道可以互相重叠，形成多中心π键。这种多中心π键又称为“共轭π键”或“非定域π键”，简称大π键。

在NO_2分子中，SO_2分子中，以及CO_2分子中，都有大π键。在本书下册元素化学的学习中，还将进一步研究这种化学键。

1985年发现的C_{60}分子（富勒烯），具有酷似足球形状的笼状结构，相当于一个由二十面体截顶而得到的三十二面体，32个面中包括12个正五边形和20个正六边形，每个正五边形均与5个正六边形共边，而六边形则将12个五边形隔开。量子化学计算表明每个碳原子的轨道发生$sp^{2.28}$杂化，可以近似看成sp^2杂化。每个碳原子用3条具有单电子的sp^2杂化轨道与3个相邻的碳原子的sp^2杂化轨道重叠，共形成3个σ键。此外，每个碳原子均剩余一条具有单电子的

2p 轨道,60 个 2p 轨道能量相同、对称性匹配,相互重叠形成 Π_{60}^{60} 的大 π 键。值得注意的是,C_{60} 分子并不是一个平面形分子,而是一个球形分子,在 C_{60} 分子中,形成 Π_{60}^{60} 大 π 键的原子轨道在同一个球面上也满足了原子轨道的有效重叠,同样可以形成大 π 键。

现代价键理论中,分子构型由 σ 键确定,无论 π 键还是大 π 键均在 σ 键基础上形成。

6.4 价层电子对互斥理论

价键理论和杂化轨道理论都可以解释共价键的方向性,特别是杂化轨道理论在解释分子的构型上是比较成功的。但是一个分子具有哪种构型,以及其中心原子发生哪种杂化,有些情况下难以确定。1940 年,西奇维克(Sidgwick)和鲍威尔(Powell)在总结实验事实基础上,提出了一种在概念上比较简单又能比较准确地判断分子构型及杂化方式的理论模型,后经吉莱斯皮(Gillespie)和尼霍姆(Nyholm)在 20 世纪 50 年代加以发展,现在称为价层电子对互斥理论(valence-shell electron-pair repulsion, VSEPR)。虽然这个理论只是定性地说明问题,但对判断共价分子或离子的构型及中心原子的杂化方式非常简便实用。

在 AB_n 型分子或离子中,A 称为中心,B 称为配体,n 为配体的个数。A 和 B 一般为主族元素的原子。

AB_n 型分子或离子的构型取决于中心 A 的价层中电子对的排斥作用。分子的构型总是采取电子对相互排斥力作用最小的结构。

6.4.1 中心价层电子的总数和对数

中心价层电子的总数和对数,可以根据以下思路经简单计算确定:

① 价层电子总数等于中心 A 的价层电子数(s 电子数与 p 电子数之和)加上配体 B 在成键过程中提供的电子数,配体在成单键时提供一个电子。如 CCl_4 价层电子总数等于 4+1×4=8;成双键、三键时提供两个或 3 个电子。

② 端基氧原子或硫原子作配体时,提供电子数为 0。如在 SO_3 或 CS_2 中,尤其是含氧酸或含氧酸根(如 H_2SO_4 或 ClO_4^-)中,经常有这种端基氧原子配体。

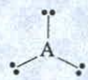
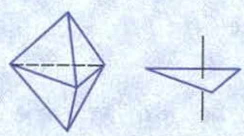
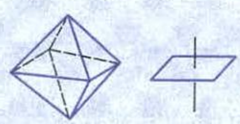
③ 处理离子时,要加减与离子电荷数相当的电子数。如 PO_4^{3-},5+0×4+3=8;NH_4^+,5+1×4-1=8。

④ 电子对的对数等于电子的总数除以 2。总数为奇数时,商一般进位。如总数为 5,则对数为 3。

6.4.2　电子对数和电子对空间构型的关系

为了减少价层电子对之间的斥力,电子对间应尽量互相远离。如果把中心 A 的价电子层视为以 A 为球心的一个球面,根据立体几何知识可知,球面上相距最远的两个点是直径的两个端点,相距最远的 3 点是通过球心的内接三角形的 3 个顶点,相距最远的 4 点是内接正四面体的 4 个顶点,相距最远的 5 点是内接三角双锥的 5 个顶点,相距最远的 6 点是内接正八面体的 6 个顶点。因此,价层电子对数与电子对空间构型及可能形成的键角之间具有表 6-1 所示的关系。

表 6-1　价层电子对数与电子对空间构型及可能形成的键角之间的关系

价层电子对数	电子对空间构型	简单图示	可能形成的键角
2	直线形	:—A—:	180°
3	正三角形		120°
4	正四面体形		109°28′
5	三角双锥形		90°,120°,180°
6	正八面体形		90°,180°

从表 6-1 中可以看出,在常见的键角中 90°是最小的。

电子对空间构型的重要意义在于它直接与杂化方式相关联,电子对空间构型有直线形、正三角形、正四面体形、三角双锥形和正八面体形,它们依次对应着 sp,sp^2,sp^3,sp^3d 和 sp^3d^2 杂化,故电子对空间构型非常重要。

6.4.3　分子构型和电子对空间构型的关系

若配体的个数 n 与价层电子对数 m 相一致,则分子或离子的构型与电子对空间构型一致,这种情况下各电子对均为成键电对。

当配体数 n 小于价层电子对数 m 时，一部分电子对属于成键电对，其数目等于 n，另一部分电子对成为孤电子对，其数目等于 $(m-n)$。确定出孤电子对的位置，分子构型即可随之确定。

确定 AB_n 型分子或离子的构型时，只考虑中心 A 的位置和配体 B 的位置，不考虑电子、孤电子对等所处位置，即电子、孤电子对不作为分子构型。

表 6-2 所示的 4 种情况中，孤电子对的位置均只有一种选择，这时分子或离子的构型随着孤电子对位置的确定很容易就确定下来。

表 6-2 孤电子对的位置只有一种选择的情况

价层电子对数(m)	配体数(n)	孤电子对数($m-n$)	电子对空间构型	分子构型
3	2	1	三角形	V 形
4	3	1	正四面体形	三角锥形
4	2	2	正四面体形	V 形
6	5	1	正八面体形	四角锥形

价层电子对数 m 和配体数 n 相等的分子或离子，其中心 A 的杂化类型属于等性杂化。这时可以由分子或离子的构型直接判断中心的杂化方式，因为分子或离子的构型与电子对空间构型一致。

价层电子对数 m 大于配体数 n 的分子或离子，其中心 A 的杂化类型属于不等性杂化。这时分子或离子的构型与杂化方式没有直接的关系，只能根据电子对空间构型去判断中心的杂化方式。

孤电子对的位置，若有两种或两种以上的选择可供考虑时，则要选择斥力小且易于平衡的位置。价层电子对互相排斥作用的大小，取决于电子对之间的夹角和电子对参与成键的情况。一般规律如下：

① 电子对之间夹角越小，斥力越大。

② 由于成键电子对受两个原子核的吸引，所以其电子云在一定程度上被中和、被分散，而孤电子对只受到中心原子的吸引，电子云比较集中，对相邻的电子对的排斥作用较大。因此，不同价层电子对之间排斥作用的顺序为

孤电子对-孤电子对 > 孤电子对-成键电子对 > 成键电子对-成键电子对

所以有两对孤电子对时，首先要尽量避免具有最大斥力的“孤电子对-孤电子对”分布在互成 90°的方向上。其次要避免“孤电子对-成键电子对”分布在互成 90°的方向上，如果只有一对孤电子对，后一点则尤为重要。

以 SF_4 分子为例。中心 S 原子的价层电子总数为 $6+1\times4=10$，价层电子对数为 5，其中 4 对成键电子对，一对孤电子对。电子对空间构型为三角双锥形，

孤电子对的排布方式有两种选择，见图 6-15。两种排布方式哪种更稳定，可根据三角双锥中成键电子对和孤电子对之间处于 90°夹角的排斥作用数目来判定。从图 6-15中可知，在(a)和(b)两种排布中，成键电子对和孤电子对之间 90°夹角的排斥作用数目分别为 2 和 3，因此(a)的斥力较小。故 SF_4 分子采用图 6-15(a)所示的排布，一对孤电子对位于三角锥底平面上。由于孤电子对有较大的排斥作用，挤压三角平面上的两对成键电子对，使键角小于 120°，同时挤压轴线方向上的成键电子对导致键角内弯，使之大于 180°。SF_4 分子的构型称为变形四面体形。

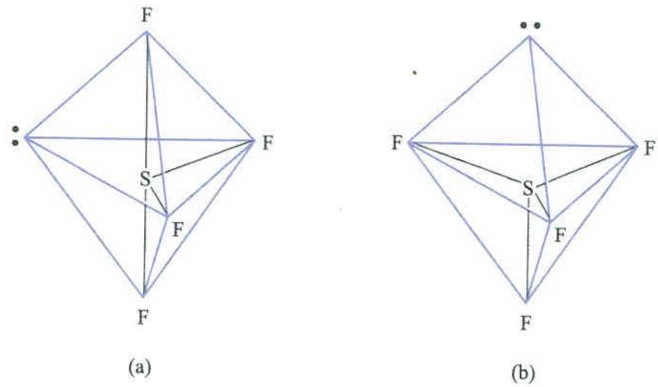


图 6-15 SF_4 分子的两种可能结构

又如，在 ClF_3 分子中，中心 Cl 原子的价层电子总数为 7+1×3=10，价层电子对数为 5，其中 3 对成键电子对，两对孤电子对。电子对的空间排布为三角双锥形，三角双锥的 5 个顶角中有两个顶角为孤电子对所占据，3 个顶角为成键电子对所占据。因此，ClF_3 分子有 3 种可能的结构，见图 6-16。

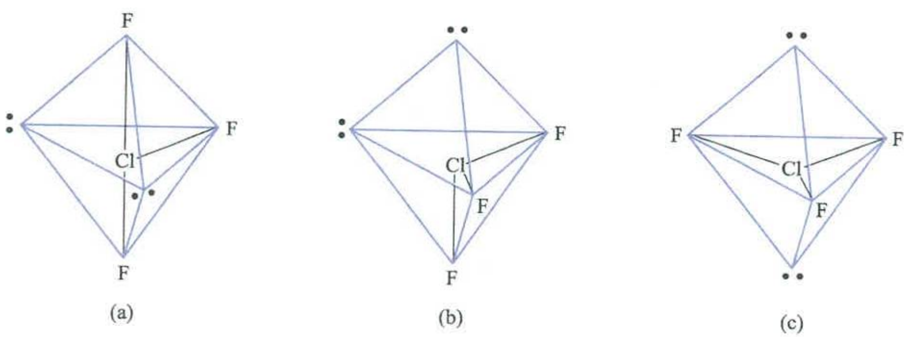


图 6-16 ClF_3 分子的 3 种可能结构

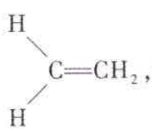
为了确定 3 种结构中哪一种是最稳定的结构，可根据价层电子对互相排斥作用大小的规律，从如下所列各种电子对之间 90°夹角的排斥作用数目来判断：

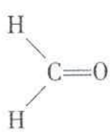
ClF_3 分子的结构	(a)	(b)	(c)
90°孤电子对-孤电子对之间排斥作用数目	0	1	0
90°孤电子对-成键电子对之间排斥作用数目	4	3	6
90°成键电子对-成键电子对之间排斥作用数目	2	2	0

由于结构(b)有 90°孤电子对-孤电子对之间排斥作用，而结构(a)和结构(c)没有，首先排除斥力最大的结构(b)。与结构(c)相比，结构(a)的 90°孤电子对-成键电子对之间排斥作用较少。因此，在 3 种可能结构中，结构(a)的排斥作用最小，是一种较稳定的结构。通过以上分析，ClF_3 分子应具有图 6-16(a)所示的结构，称为 T 形。

6.4.4 多重键的处理

当非ⅥA 族配体原子与中心原子之间有双键或三键时，价层电子对数减 1 或减 2。

例如，乙烯 ，若以左碳原子为中心，将其归为 AB_n 型分子，则电子对数为 4，因有非ⅥA 族配体 CH_2 与中心原子之间成双键而使价层电子对数减 1，故价层电子对数为 3，共有 3 个配体，所以其构型为平面三角形。

又如，，根据ⅥA 族元素作配体时提供电子数为 0 的特殊规定，它的价层电子对数为 3。且ⅥA 族配体原子与中心原子之间形成双键时，价层电子对数不必减 1，就是 3 对。价层有 3 对电子，有 3 个配体，所以其构型为平面三角形。

之所以规定ⅥA 族元素特别是端基氧原子作配体时提供电子数为 0，是因为氧原子与中心原子经常以双键结合形成端基，若按贡献两个价层电子计算，又要根据后一规定价层电子对数减 1。所以按前一规定不加两个电子，再按后一规定不减去 1 对是合理的。可见后一规定是以前一规定为基础的。若与中心相连的氧原子不是端基而是桥基，例如—OH，就不应该考虑它的特殊性。

6.4.5 影响键角的因素

以上讨论的几何形状均为理想化的模型。实际上有许多因素将影响键角，使理想化的形状产生一定的变化。

1. 孤电子对和重键的影响

分子中孤电子对和重键的存在，由于其负电荷集中，将排斥其余成键电子对，使相关的键角变小。

例如，NH_3 分子，4 对电子，电子对空间构型为正四面体形，有一对孤电子对，分子构型为三角锥形。孤电子对对 N—H 成键电子对的排斥使得 H—N—H 键角小于 109°28′，变为 106°42′。又如，H_2O 分子，4 对电子，电子对空间构型为正四面体形，有两对孤电子对，分子构型为 V 形。孤电子对对 O—H 成键电子对的排斥使得 H—O—H 键角变为 104°31′。

对含有重键的分子来说，π 键电子对虽然不能决定分子的基本形状，但对键角有一定的影响，一般单键与单键之间的键角较小，单键与双键、双键与双键之间的键角较大。例如，乙烯（C_2H_4）分子中，由于重键的存在，其负电荷集中，使 H—C—H 键角略小于 120°。又如，甲醛分子中的双键对 C—H 成键电子对的排斥使得 H—C—H 键角略小于 120°，而 O—C—H 键角大于 120°。

2. 中心和配体电负性的影响

中心和配体的电负性对键角也有一定的影响。

配体一致，中心电负性大时，成键电子对距中心近，于是成键电子对相互间距离小。电子对间斥力使键角变大，以达到平衡。如 NH_3 分子中 H—N—H 键角大于 SbH_3 分子中 H—Sb—H 键角。

而中心相同，配体电负性大时，成键电子对距离中心远，即成键电子对相互间距离大，键角可以小些。如 PF_3 分子中 F—P—F 键角小于 PBr_3 分子中 Br—P—Br 键角。表 6-3 给出的一些化合物中的键角数据可支持上述推理。

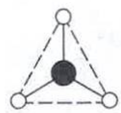
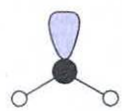
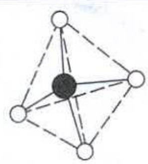
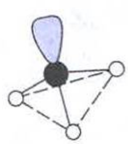
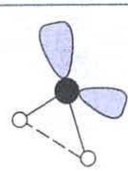
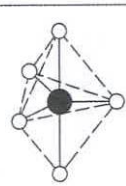
表 6-3　一些化合物中的键角

化合物	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
化学键	H—N—H	H—P—H	H—As—H	H—Sb—H
键角	106°42′	93°21′	92°6′	91°36′

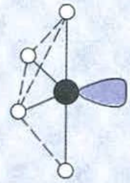
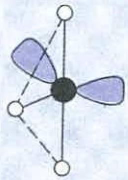
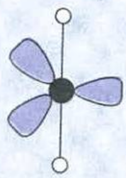
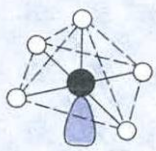
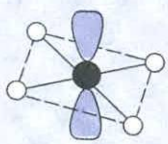
化合物	PF_3	PCl_3	PBr_3
化学键	F—P—F	Cl—P—Cl	Br—P—Br
键角	97°48′	100°16′	101°

表 6-4 给出了 AB_n 型分子或离子的价层电子对数、配体数目、孤电子对数目与价层电子对空间构型、分子或离子的构型之间的关系，作为对于本节内容的一个小结。

表 6-4 AB_n 型分子或离子的构型

A 的价层电子对数	配体 B 数目 n	孤电子对数目 m	价层电子对空间构型	分子或离子的构型	实例
2	2	0		直线形	$BeCl_2$，CO_2
3	3	0		平面三角形	BF_3，BCl_3，SO_3 CO_3^{2-}，NO_3^-
	2	1		V 形	$PbCl_2$，SO_2 O_3，NO_2，NO_2^-
4	4	0		四面体形	CH_4，CCl_4，$SiCl_4$ NH_4^+，SO_4^{2-}，PO_4^{3-}
	3	1		三角锥形	NH_3，PF_3，$AsCl_3$ H_3O^+，SO_3^{2-}
	2	2		V 形	H_2O，H_2S SF_2，SCl_2
5	5	0		三角双锥形	PF_5，PCl_5，AsF_5

续表

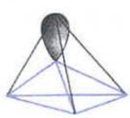
A的价层电子对数	配体B数目 n	孤电子对数目 m	价层电子对空间构型	分子或离子的构型	实例
	4	1		变形四面体形	SF_4, $TeCl_4$
5	3	2		T形	ClF_3, BrF_3
	2	3		直线形	XeF_2, I_3^-, IF_2^-
	6	0		正八面体形	SF_6, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-}
6	5	1		四角锥形	ClF_5, BrF_5, IF_5
	4	2		平面正方形	XeF_4, ICl_4^-

例 6-1 判断下列分子或离子的构型，并指出中心原子的杂化方式：

H_3O^+ CS_2 SO_4^{2-} SF_4

要求指出价层电子总数、价层电子对数、价层电子对空间构型、分子或离子的构型，并画出简图。

解：答案如下：

	H_3O^+	CS_2	SO_4^{2-}	SF_4
中心原子价层电子数	6	4	6	6
配体提供电子数	3	0	0	4
离子提供电子数	-1	0	2	0
价层电子总数	8	4	8	10
价层电子对数	4	2	4	5
价层电子对空间构型	 正四面体形	— 直线形	 正四面体形	 三角双锥形
分子或离子的构型	 三角锥形	— 直线形	 正四面体形	 变形四面体形
中心原子的杂化方式	sp^3 不等性杂化	sp 等性杂化	sp^3 等性杂化	sp^3d 不等性杂化

6.5 分子轨道理论

价键理论、杂化轨道理论和价层电子对互斥理论都比较直观，能够较好地说明共价键的形成和分子的构型。但这些理论也有其局限性。例如，根据价键理论，电子配对成键时，形成共价键的电子只局限在两个相邻原子间的小区域内运动，没有考虑整个分子的情况。对于氧分子，价键理论认为电子配对成键，没有成单电子。但是实验测定氧分子是顺磁性分子，磁学理论已经证明顺磁性分子中一定有成单电子。这个实验事实用价键理论无法解释。又如，在氢分子离子 H_2^+ 中存在单电子键，也是价键理论无法解释的。为了求解多电子分子的薛定谔方

程，美国科学家马利肯和德国科学家洪德提出了分子轨道理论。分子轨道理论从分子整体出发，考虑电子在分子内部的运动状态，是一种化学键的量子理论。它抛开了传统价键理论的某些概念，能够更广泛地解释共价分子的形成和性质。

分子轨道理论和现代价键理论作为两个分支，构成了现代共价键理论。

6.5.1 分子轨道理论要点

① 分子轨道理论认为，在分子中电子不是属于某个特定的原子，电子不在某个原子轨道中运动，而是在分子轨道中运动。分子中的每个电子的运动状态用相应的波函数 ψ 来描述，这个 ψ 称为分子轨道。

② 分子轨道是由分子中各原子的原子轨道线性组合而成的。组合形成的分子轨道数目与组合前的原子轨道数目相等。例如，两个原子轨道 ψ_a 和 ψ_b 线性组合后产生两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_1^*：

$$\psi_1 = c_1\psi_a + c_2\psi_b$$

$$\psi_1^* = c_1\psi_a - c_2\psi_b$$

式中 c_1 和 c_2 均是常数。这种组合是不同原子的原子轨道的线性组合，与轨道的杂化不同，因为轨道的杂化是同一原子的不同原子轨道的重新组合。分子轨道与原子轨道的不同之处还在于分子轨道是多中心的，而原子轨道则只有一个中心。原子轨道用 s，p，d，f，…表示，分子轨道常用 σ，π，δ，…表示。每个分子轨道 ψ 都有相应的角度分布图像。

③ 原子轨道线性组合得到分子轨道，分子轨道中能量高于原来原子轨道者称为反键分子轨道，简称反键轨道，如前面所示的 ψ_1^*；能量低于原来原子轨道者称为成键分子轨道，简称成键轨道，如前面所示的 ψ_1。

④ 根据线性组合方式的不同，分子轨道可分为 σ 分子轨道和 π 分子轨道。根据分子轨道的能量的高低，可以排列出分子轨道能级图。

原子轨道经线性组合形成分子轨道的几种最常见的例子如下：

s 轨道与 s 轨道的线性组合 两个原子的 1s 轨道线性组合成一个能量低的成键分子轨道 σ_{1s}和一个能量高的反键分子轨道 σ_{1s}^*，其角度分布如图 6-17 所示。如果是 2s 原子轨道，则组合成的分子轨道分别是 σ_{2s}和 σ_{2s}^*。

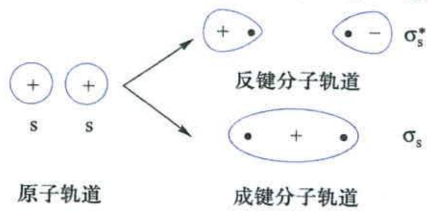


图 6-17 s-s 重叠型 σ 分子轨道

s 轨道与 p 轨道的线性组合 当一个原子的 s 轨道和另一个原子的 p_x 轨道沿 x 轴方向重叠时，则形成一个能量低的成键分子轨道 σ_{sp} 和一个能量高的反键分子轨道 σ_{sp}^*，这种 s-p 组合分子轨道的角度分布如图 6-18 所示。

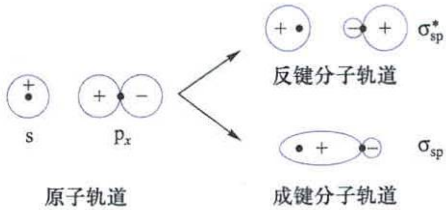


图 6-18 s-p 重叠型 σ 分子轨道

值得注意的是，成键分子轨道没有两核间的节面，而反键分子轨道在两核之间有节面。

p 轨道与 p 轨道的线性组合 这类组合有“头碰头”和“肩并肩”两种方式。

当两个原子的 p_x 轨道沿 x 轴以“头碰头”方式重叠时，产生一个成键的分子轨道 σ_{p_x} 和一个反键的分子轨道 $\sigma_{p_x}^*$，其角度分布如图 6-19 所示。

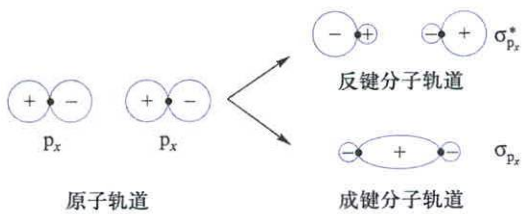


图 6-19 p-p“头碰头”方式重叠型 σ 分子轨道

与此同时，这两个原子的 p_y-p_y 或 p_z-p_z 将以“肩并肩”的方式发生重叠。这样组成的分子轨道叫做 π 分子轨道，即成键分子轨道 π_p 和反键的分子轨道 π_p^*，如图 6-20 所示。

π 分子轨道有通过键轴的节面，而 σ 分子轨道没有通过键轴的节面。

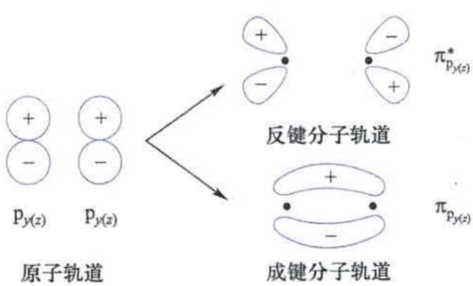


图 6-20 p-p“肩并肩”方式重叠型 π 分子轨道

此外，一个原子的 p_x 轨道可以同另一个原子的 d_{xy} 轨道发生重叠，两个原子的 d 轨道，如 d_{xy}-d_{xy}，也可发生重叠，组合成分子轨道。

6.5.2　原子轨道线性组合三原则

原子轨道在组合成分子轨道时，要遵循对称性匹配原则、能量相近原则和轨道最大重叠原则，这些原则是有效组成分子轨道的必要条件。

1. 对称性匹配原则

只有对称性相同的原子轨道才能组合成分子轨道。原子轨道有一定的对称性，如 s 轨道是球形对称的，即球的每一条直径均为任意多次旋转轴，而 p_x 轨道可以绕着 x 轴旋转任意角度其图形和符号都不改变。若以 x 轴为键轴，s-s，s-p_x，p_x-p_x 等原子轨道组合成的 σ 分子轨道，当绕键轴旋转时，各轨道形状和符号不变。而 p_y-p_y，p_z-p_z，d_{xy}-p_y 等原子轨道重叠组合成的 π 分子轨道，各原子轨道对于一个通过键轴的节面具有反对称性。

这就是所谓对称性相同原则。在分子轨道形成过程中，对称性匹配原则是首要因素。

2. 能量相近原则

只有能量相近的原子轨道才能组合成有效的分子轨道，而且原子轨道的能量越接近越好。这个原则对于确定两种不同类型的原子轨道之间能否组成分子轨道更是重要。例如，H 原子 1s 轨道的能量是 $-1312\ kJ\cdot mol^{-1}$，O 原子的 2p 轨道和 Cl 原子的 3p 轨道的能量分别是 $-1314\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-1251\ kJ\cdot mol^{-1}$，因此，H 原子的 1s 轨道与 O 原子的 2p 轨道和 Cl 原子的 3p 轨道能量相近，可以组成分子轨道。而 Na 原子的 3s 轨道能量为 $-496\ kJ\cdot mol^{-1}$，与 O 原子的 2p 轨道、Cl 原子的 3p 轨道及 H 原子的 1s 轨道能量相差太大，所以不能组成分子轨道。事实上 Na 原子和 O，Cl，H 原子之间只会形成离子键。

3. 轨道最大重叠原则

在符合对称性匹配条件和满足能量相近原则下，原子轨道重叠的程度越大，成键效应越显著，形成的化学键越稳定。例如，两个原子轨道沿 x 轴方向相互接近时，s 轨道与 s 轨道之间的重叠，p_x 轨道与 p_x 轨道之间的重叠，就属于这种情况。

6.5.3　分子轨道中的电子排布

1. 分子轨道能级图

每个分子轨道都有相应的能量。分子轨道的能量，目前主要是根据光谱实验数据来确定的。把分子中各分子轨道按能量由低到高排列，可得分子轨道能

级图。图 6-21 是同核双原子分子的分子轨道能级图。第二周期有 8 个元素，其中只有 O_2 分子和 F_2 分子，其成键的 2s 原子轨道能量和 2p 原子轨道能量相差较大，不用考虑 2s 轨道和 2p 轨道的相互作用，其分子轨道能级按图 6-21(a) 排列，此时，$E(\pi_{2p})>E(\sigma_{2p})$。

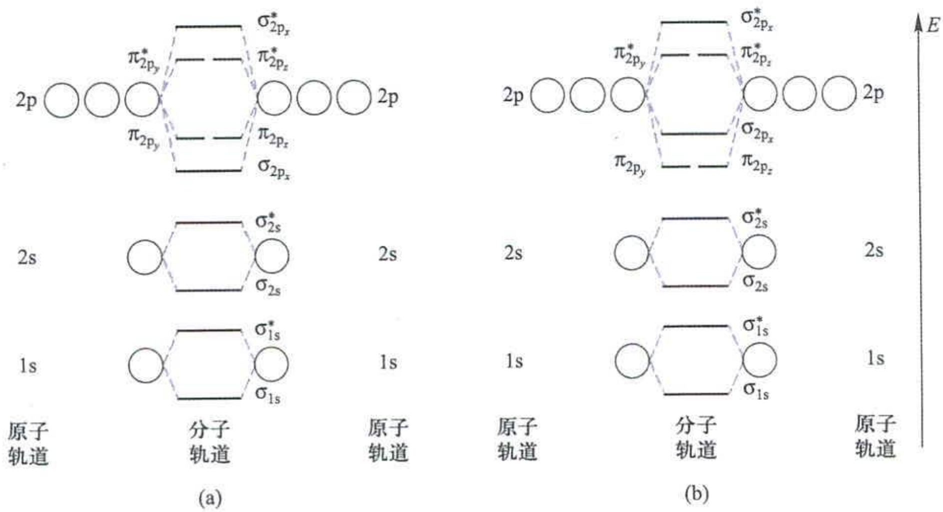


图 6-21 同核双原子分子的分子轨道能级图

其他双原子分子如 N_2，C_2 等，由于其 2s 轨道和 2p 轨道能量差较小，当原子彼此靠近时，对称性相同的 σ_{2s} 和 σ_{2p_z}，σ_{2s}^* 和 $\sigma_{2p_z}^*$ 进一步相互作用，以致改变了能级次序，如图 6-21(b) 所示，此时，$E(\pi_{2p})<E(\sigma_{2p})$。

分子中的所有电子属于整个分子。电子在分子轨道中依能量由低到高的次序排布。这种排布与电子在原子轨道中排布一样，仍遵循能量最低原理、泡利原理和洪德规则。在分子中，成键轨道填充的电子多，体系的能量低，分子就稳定。如果反键轨道填充的电子多，体系的能量高，则不利于分子的稳定存在。

分子轨道理论没有单键、双键等概念，分子的稳定性将通过键级来描述。分子中成键电子数和反键电子数之差等于 2 时键级为 1，于是有

$$\text{键级}=\frac{\text{成键电子数}-\text{反键电子数}}{2}$$

键级越高，分子越稳定，键级为 0 的分子不能稳定存在。

2. 同核双原子分子

氢($1s^1$) H_2 分子共有两个电子，这两个电子填充在 σ_{1s} 分子轨道中，得到 H_2 的分子轨道能级图，见图 6-22(a)，其电子排布式为 $(\sigma_{1s})^2$，键级为 1。

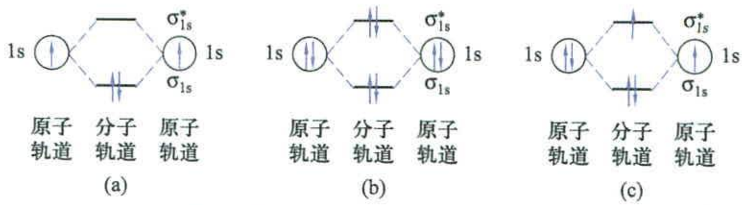


图 6-22　H_2,He_2,He_2^+ 的分子轨道图

氦($1s^2$)　He_2 分子共有 4 个电子,这 4 个电子填充在 σ_{1s}和 σ_{1s}^*两个分子轨道中,得到 He_2 的分子轨道图,见图 6-22(b),其电子排布式为$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$。$He_2$ 分子有两个成键电子和两个反键电子,键级为 0,不能稳定存在。

化学式为 He_2^+ 的氦分子离子共有 3 个电子,其中两个电子填充在 σ_{1s}分子轨道中,一个填充在 σ_{1s}^*分子轨道中,得到分子轨道图,见图 6-22(c),其电子排布式为$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$。$He_2^+$ 的键级为$\frac{1}{2}$,可以稳定存在。价键理论无法解释氦分子离子中的化学键,故不能解释其存在的事实。

锂($1s^22s^1$)　Li_2 分子共有 6 个电子,其中 4 个是 1s 电子,两个是 2s 电子。其电子排布式为$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$。由于 σ_{2s}电子的存在,使分子中内层的两个 1s 原子轨道间的重叠大幅度减小,它们的 σ_{1s}和 σ_{1s}^*两个分子轨道的能量实际上和 1s 原子轨道的能量相差不大。Li_2 分子的两个 2s 轨道组合得到一个成键分子轨道 σ_{2s}和一个反键轨道 σ_{2s}^*,两个 2s 电子占据能级较低的成键 σ_{2s}轨道,键级为 1。Li_2 的电子排布式也可以简写为 $KK(\sigma_{2s})^2$,其中 KK 表示有两对电子分别处于两个原子 K 层的 1s 轨道。相互重叠程度大的主要是原子的外层轨道,因此原子内层 1s 电子基本上维持了在原子轨道中的状态。

铍($1s^22s^2$)　Be_2 分子共有 8 个电子,其中 4 个是 1s 电子,其余 4 个 2s 电子占满 σ_{2s}和 σ_{2s}^*轨道。键级为 0,所以该分子不稳定,目前实验中还没有发现 Be_2 分子存在。

硼($1s^22s^22p^1$)　B_2 分子共有 10 个电子,内层 4 个电子仍在原子的 K 层 s 轨道。填入分子轨道中的 6 个电子,其中 4 个填入 σ_{2s}和 σ_{2s}^*分子轨道,另两个填入 π 分子轨道,见图 6-21(b)。根据洪德规则,后两个电子应分别填入 π_{2p_y}和 π_{2p_z}轨道。B_2 的电子排布式为 $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^1(\pi_{2p_z})^1$,这样 B_2 分子应含有两个单电子,也就是说 B_2 分子具有顺磁性。实验结果表明 B_2 分子确实是顺磁性分子,这也是 π_{2p}能级低于 σ_{2p}的重要证据。如果 σ_{2p}能级低于 π_{2p},最后两个电子将会成对填入 σ_{2p},不存在单电子,从而使 B_2 分子显示逆磁性。B_2 分子计

算的键级为 1，说明 B 原子之间存在化学键。但是由于电子占满 σ_{2s} 和 σ_{2s}^* 轨道，所以在 B_2 分子中，两个 B 原子之间只存在 π 键，不存在 σ 键。

碳（$1s^22s^22p^2$） C_2 分子的 12 个电子中有 8 个电子填入分子轨道，其电子排布式为 $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$，由于全部电子都成对，因此 C_2 分子显示抗磁性。该分子可在高温或放电条件下检出。C_2 分子的键级为 2，说明 C_2 分子解离能比较高。

氮（$1s^22s^22p^3$） N_2 分子有 10 个电子填入分子轨道，其电子排布式为 $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$，其中有 8 个成键电子和两个反键电子，键级为 3，稳定性非常高。从电子排布式中可以看出，两个 N 原子间存在一个 σ 键和两个 π 键，与路易斯结构式（ :N≡N: ）相一致。

氧（$1s^22s^22p^4$） O_2 分子中有 12 个电子填入分子轨道，前 10 个电子按能级由低到高填至成键轨道 σ_{2p} 和两个能量相同的 π_{2p} 轨道，最后两个电子应该分别填入 $\pi_{2p_y}^*$ 和 $\pi_{2p_z}^*$ 轨道，O_2 的分子轨道图如图 6-23所示。其电子排布式为 $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$。

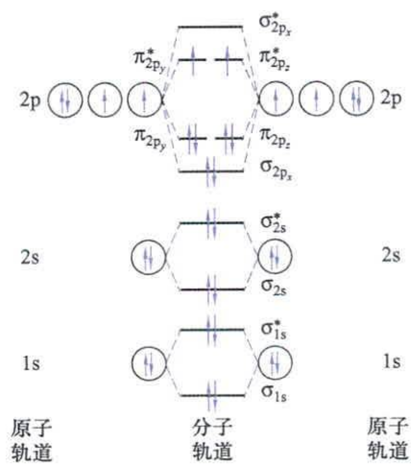


图 6-23 O_2 的分子轨道图

按照价键理论，O_2 分子中所有电子都配对，无法解释氧分子的顺磁性。从分子轨道理论可以清楚地看出，O_2 分子中含有两个成单电子，是顺磁性分子。在 O_2分子中，氧原子之间存在一个 σ 键（σ_{2p}）和两个三电子 π 键，即$(\pi_{2p_y}-\pi_{2p_y}^*)^3$ 和$(\pi_{2p_z}-\pi_{2p_z}^*)^3$。根据 O_2 分子的电子排布计算其键级为 2，说明一个三电子 π 键的强度相当于正常 π 键的一半。如果在 O_2 分子的最高被占轨道 π_{2p}^* 上移去或填入一个电子，就得到氧分子离子 O_2^+ 和 O_2^-，它们的键级分别为 $2\frac{1}{2}$ 和 $1\frac{1}{2}$，因此，有如下的稳定性次序：$O_2^+>O_2>O_2^-$。

氟（$1s^22s^22p^5$） F_2 分子中的所有电子都成对，键级为 1，与路易斯结构式相一致。

氖（$1s^22s^22p^6$） 实验中从未检测出 Ne_2 分子的存在，这与分子轨道理论的判断相一致。电子填满了图 6-21(a)中的所有分子轨道，键级为 0。

3. 异核双原子分子

不同种类原子组合成分子轨道，也遵循对称性匹配原则、能量相近原则和轨

道最大重叠原则。只有在这种条件下，两个不同原子的轨道才能发生有效的组合，形成分子轨道。

CO 是第二周期元素形成的异核双原子分子。对于 CO 分子，其分子轨道能级图和 N_2 分子的分子轨道能级图接近，见图 6-24。由于 O 的电负性比 C 大，O 原子的 2s 和 2p 轨道能量分别比 C 原子的 2s 和 2p 轨道能量低，这与科顿原子轨道能级图的各轨道的能量随原子序数 Z 的增大而下降的结论一致。在原子轨道线性组合成分子轨道过程中，2s 和 2p 轨道因能量相近，C 原子和 O 原子的 2s 轨道不仅参与了较低能级的分子轨道 3σ 和 4σ 的组成，同时也参与了较高能级的分子轨道 5σ 和 6σ 的组成。C 原子和 O 原子的 $2p_z$ 轨道在参与较高能级的分子轨道 5σ 和 6σ 组成的同时，也参与了较低能级的分子轨道 3σ 和 4σ 的组成。因为这些分子轨道组成的复杂性，所以不再使用 σ_{2s}，σ_{2s}^*，π_{2p}，π_{2p}^* 等名称，而称为 3σ，4σ，1π，2π 等。

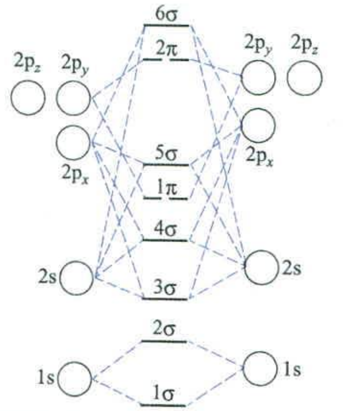


图 6-24　CO 分子的分子轨道能级图

CO 分子有 14 个电子，它的电子排布式为

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$$

1σ，3σ，1π，5σ 为成键分子轨道，2σ，4σ，2π，6σ 为反键分子轨道。在 CO 分子中，存在一个 σ 键和两个 π 键，键级为 3，所以分子很稳定。CO 作为配体时使用 5σ 轨道上的电子对进入中心原子的空轨道形成配位键。没有填充电子的空轨道 2π 和 6σ 分子轨道可以接收中心原子反馈的电子形成反馈键，增加分子的稳定性。

CO 分子的分子轨道能级图和 N_2 分子的分子轨道能级图相似，仅能量略有差异。它们的分子中都有 14 个电子，都占据同样的分子轨道，这样的两种分子称为等电子体。

NO 与 CN^- 也是第二周期元素形成的异核双原子分子或离子，其分子轨道能级图也与此类似。NO 分子有 15 个电子，最后一个电子填入反键轨道，它的键级为 $2\frac{1}{2}$，分子稳定性较高。如果失去一个电子变成 NO^+ 分子离子，则能量最高的处于反键轨道上的电子失去，键级变为 3，分子更稳定。NO 分子中有一个成单电子，分子具有顺磁性，而 NO^+ 中没有成单电子，具有逆磁性。

卤化氢分子是由氢原子与卤素原子所形成的异核双原子分子，在卤化氢分子中，氢原子的 1s 轨道和卤素原子的 np_x 轨道可以线性组合成一个 σ 成键分子轨道和一个 σ^* 反键分子轨道，卤素原子的其他轨道均为非键轨道。

氟化氢的分子轨道图如图 6-25 所示。

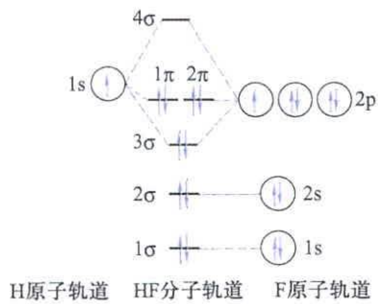


图 6-25 氟化氢的分子轨道图

若 H 原子和 F 原子沿 x 轴接近，则 F 原子的 $2p_x$ 轨道和 H 原子的 1s 轨道对称性相同，且能量相近，两者组成一对分子轨道，即成键分子轨道 3σ 和反键分子轨道 4σ。这时 F 原子的 $2p_y$ 轨道和 $2p_z$ 轨道与 H 原子的 1s 轨道对称性不一致，仍保持原子轨道的能量，对 HF 分子的形成不起作用，成为非键轨道 1π 和 2π。F 原子的 1s，2s 轨道与 H 原子的 1s 轨道能量差过大，仍保持原子轨道的能量，对 HF 分子的形成不起作用，成为非键轨道 1σ 和 2σ。

前面介绍过的同核双原子分子，如 N_2，C_2，B_2 等，其分子轨道称为 1σ，2σ，1π，2π，…也更为合适。

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 科学家简介——路易斯 ▶ 科学家简介——鲍林 ▶ sp 杂化轨道的角度分布图是如何得到的 ▶ NO_2 分子中的化学键 ▶ 氧分子离子的分子轨道及其稳定性 ▶ 分子轨道的应用——分子光谱 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容

总结与思考题

6-1 简述路易斯理论的基本内容。该理论的局限性表现在哪里？

6-2 共价键的本质是什么？如何理解共价键具有方向性和饱和性？

6-3　简述杂化轨道理论的主要内容和用途。

6-4　简述价层电子对互斥理论的主要内容和用途。总结价层电子对互斥理论与杂化轨道理论的内在联系。

6-5　简述分子轨道理论的主要内容。说明分子轨道理论在化学键理论体系中的位置。

6-6　举例说明分子轨道理论较价键理论的优越性。

习题

6-1　试从元素电负性数据判断下列化合物中哪些是共价型化合物。

(1) NaF;　(2) CCl_4;　(3) RbBr;　(4) HI;

(5) CuI;　(6) B_2O_3;　(7) CdS;　(8) CsCl。

6-2　试给出下列分子的路易斯结构式。

(1) HI;　(2) HCN;　(3) H_2S;　(4) HClO;

(5) C_2H_4;　(6) $(CH_3)_2O$;　(7) H_2O_2;　(8) N_2H_4。

6-3　已知 NH_3 分子中 3 个 H 原子的解离能数据如下:

$NH_3(g) \xlongequal{} H(g) + NH_2(g)$　$D_1 = 435\ kJ \cdot mol^{-1}$

$NH_2(g) \xlongequal{} H(g) + NH(g)$　$D_2 = 377\ kJ \cdot mol^{-1}$

$NH(g) \xlongequal{} H(g) + N(g)$　$D_3 = 314\ kJ \cdot mol^{-1}$

试求 NH_3分子中 N—H 键的键能。

6-4　乙炔(H—C≡C—H)分子为直线形,两个 C 原子之间成三键。试用杂化轨道理论解释这一事实。

6-5　二氧化碳(O═C═O)分子为直线形,C 原子与两个 O 原子之间均成双键。试用杂化轨道理论解释这一事实。

6-6　试用价层电子对互斥理论判断下列 3 种氟化物的分子构型,并用杂化轨道理论分析它们的成键情况。

(1) BF_3;　(2) NF_3;　(3) ClF_3。

6-7　乙烯($H_2C═CH_2$)分子中,两个 C 原子之间成双键。试以左 C 原子为中心,用价层电子对互斥理论判断其构型,并用杂化轨道理论解释其成键情况。

6-8　试用价层电子对互斥理论判断下列分子或离子的构型。

(1) $BeCl_2$;　(2) NO_3^-;　(3) NH_4^+;　(4) PCl_5;　(5) SF_6。

6-9　试用价层电子对互斥理论判断下列分子或离子的构型,并指出其中心原子的杂化方式。

(1) SO_2;　(2) SO_3^{2-};　(3) H_2O;　(4) BrF_5。

6-10　比较下列各组分子或离子的键角的大小,并说明原因。

(1) CH_4,NH_3,OF_2,O_3;

(2) NH_4^+,NO_3^-,NO_2^+,NO_2^-;

(3) NCl_3,PCl_3,PBr_3,PI_3。

6-11 试用价层电子对互斥理论判断下列分子或离子的构型，再用杂化轨道理论说明它们的成键情况。

(1) SF_4；　(2) BrF_3；　(3) I_3^-；　(4) ICl_4^-。

6-12 试说明下列分子或离子的中心原子的杂化方式。

(1) NCl_3；　(2) $TeCl_4$；　(3) $CHCl_3$；

(4) PH_4^+；　(5) PCl_6^-；　(6) IF_3。

6-13 试解释下列分子或离子中形成的共轭 π 键。

(1) NO_2，Π_3^3 或 Π_3^4；　(2) CO_3^{2-}，Π_4^6；

(3) NO_3^-，Π_4^6；　(4) O_3，Π_3^4。

6-14 实验测得 BF_3 分子中，B—F 键键长为 130 pm，比理论 B—F 单键键长 152 pm 短，试加以解释。

6-15 试画出下列同核双原子分子的分子轨道图，写出电子排布式；并计算键级，指出其中哪个最稳定，哪个最不稳定；且判断哪些具有顺磁性，哪些具有逆磁性。

(1) H_2；　(2) He_2；　(3) Li_2；　(4) Be_2；

(5) B_2；　(6) C_2；　(7) N_2；　(8) F_2。

6-16 试写出 O_2^{2-}，O_2^-，O_2，O_2^+ 分子或离子的电子排布式，指出它们的稳定性顺序。

6-17 根据分子轨道理论回答下列问题：

(1) N 原子的电离能与 N_2 分子的电离能哪一个大些，为什么？

(2) O 原子的电离能与 O_2 分子的电离能哪一个大些，为什么？

6-18 试画出 NO 的分子轨道图，写出电子排布式，指出它们的键级和磁性，并比较 NO^+，NO 和 NO^- 的稳定性。

6-19 试画出 HF 的分子轨道图，并以此为例说明非键分子轨道概念，指出分子轨道图中的非键轨道是在什么条件下形成的。

第 6 章习题参考答案

7 晶体结构

目　录

7.1 分子晶体和分子间作用力 …… 231
7.1.1 分子的极性 …… 231
7.1.2 范德华力 …… 233
1. 取向力 …… 233
2. 诱导力 …… 233
3. 色散力 …… 234
7.1.3 次级键和氢键 …… 234
1. 氢键的形成 …… 235
2. 氢键的特点 …… 236
3. 氢键对化合物熔点和沸点的影响 …… 237
7.2 离子晶体和离子键 …… 237
7.2.1 离子键的形成 …… 237
7.2.2 离子键的性质 …… 239
7.2.3 离子键的强度 …… 240
7.2.4 离子的特征 …… 243
1. 离子的电荷 …… 243
2. 离子的电子构型 …… 243
3. 离子半径 …… 244
7.2.5 离子晶体 …… 245
1. 离子晶体的特性 …… 245
2. 几种简单的离子晶体 …… 246
3. 配位数和离子半径比的关系 …… 248
7.3 离子极化 …… 250
7.3.1 离子极化作用 …… 250
1. 离子的极化 …… 250
2. 离子的变形性 …… 251
3. 相互极化作用 …… 252

4. 反极化作用 …… 252
7.3.2 离子极化对化合物结构和性质的影响 …… 253
1. 对化合物键型和结构的影响 …… 253
2. 对化合物物理性质的影响 …… 254
3. 对化合物热稳定性的影响 …… 255
7.4 金属晶体和金属键 …… 256
7.4.1 金属键的改性共价键理论 …… 256
7.4.2 金属键的能带理论 …… 257
7.4.3 金属晶体的紧密堆积结构 …… 259
1. 六方最密堆积结构 …… 259
2. 立方最密堆积结构 …… 260
3. 体心立方密堆积结构 …… 261
7.5 原子晶体和混合晶体 …… 261
7.5.1 原子晶体 …… 261
7.5.2 混合晶体 …… 262
7.5.3 四种基本类型晶体比较 …… 263
拓展学习资源 …… 264
总结与思考题 …… 264
习题 …… 265

第 7 章
晶体结构

7.1 分子晶体和分子间作用力

分子之间以分子间作用力结合成的晶体称为分子晶体。分子间作用力是一种较弱的相互作用,远小于化学键的结合强度,其结合能比化学键的键能小 1~2 个数量级。因此,分子晶体一般在较低的温度下才能形成,常温时则多以气体形式存在。分子晶体主要包括:部分非金属单质,如卤素、氧、硫、磷等单质;非金属氢化物,如 H_2O,NH_3,HF 等;一些非金属氧化物,如 SO_2,CO_2,NO_2 等;还有多种有机化合物。

构成分子晶体的粒子是分子,有的是极性分子,也有的是非极性分子。它们一般通过分子间的范德华力和氢键相结合。分子晶体中存在着单个分子,这些分子是由有限数目的原子构成的,相对分子质量可以测定,且有恒定的数值。由于分子晶体中分子间力较弱,因此其熔点和沸点低,硬度小,挥发性大,在固态和熔化状态下一般不导电。某些极性很强的分子晶体,如 HCl,溶解在极性溶剂水中,由于发生解离而导电。

7.1.1 分子的极性

在第 5 章中曾指出,电负性可以表示分子内原子对电子的吸引能力。

由相同原子组成的双原子分子,如 H_2,Cl_2 等,成键原子的元素电负性相同,对共用电子对的吸引力相同,分子中电子云分布均匀,整个分子的正电荷重心与负电荷重心重合。这时分子中的键是非极性共价键,这种分子叫非极性分子。而由两个不同原子构成双原子分子,如 HCl,由于 Cl 元素的电负性大于 H 元素,Cl 原子对共用电子对的吸引力大于 H 原子,分子中电子云偏向 Cl 原子,使 Cl 原子一端显负电性,H 原子一端显正电性,分子的正电荷重心与负电荷重心不重合,形成正、负两极。这时分子中的键是极性共价键,这种分子叫极性分子。

键的极性与电负性差有关,两个原子的元素电负性差值越大,键的极性一般

就越大。但多原子分子中的化学键,除元素的电负性外,电子的分布等因素也将影响其极性。分子的极性不仅与键的极性有关,而且与分子的构型及电子的分布等因素有关。如果原子间的化学键是极性键,对于双原子分子则一定是极性分子,而对多原子分子来说,就要考虑分子的构型。例如,NH_3 和 BF_3 两种分子,虽然 N—H 键和 B—F 键都是极性键,但是具有平面三角形构型的 BF_3 分子,其正、负电荷重心重合,键的极性互相抵消,是非极性分子;而具有三角锥形构型的 NH_3 分子,其正、负电荷重心不重合,键的极性不能抵消,是极性分子。

极性分子的极性大小用偶极矩 μ 来衡量。显然,偶极矩的大小与正电荷重心与负电荷重心之间的距离——偶极长 d,以及正、负电荷重心的电荷量 q 有关。分子的偶极矩定义为分子的偶极长与偶极一端的电荷量的乘积,即

$$\mu = q \cdot d$$

偶极矩 μ 的单位为“德拜”,用 D 表示。当偶极的电荷量 $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C,偶极长 $d = 1 \times 10^{-10}$ m 时,$\mu = 4.8$ D。在国际单位制中,偶极矩 μ 以 C·m(库仑·米)为单位,1 D $= 3.34 \times 10^{-30}$ C·m。通过下面一些常见的极性分子的偶极矩数据,既可以体会“德拜”这一单位的大小,又可以定量地比较这些分子的极性。

极性分子	H_2O	HCl	HBr	HI	H_2S	SO_2	NH_3
μ/D	1.85	1.11	0.83	0.45	0.97	1.63	1.47

随着国际单位制的推广与应用,“德拜”这个单位已经逐渐停止使用。

化学键的极性也可以用键的偶极矩衡量,分子中各个化学键的偶极矩的矢量和,等于分子的偶极矩。偶极矩 μ 为 0 的分子当然是非极性分子。偶极矩 μ 是否为 0,有助于判断分子的空间结构。如 CO_2 和 SO_2 分子均属于 AB_2 型分子,测得前者的偶极矩为 0,说明分子是非极性的,当然属于直线形;而测得后者的偶极矩 $\mu = 1.63$ D,说明分子是极性的,当然属于 V 形。

由于极性分子的正、负电荷重心不重合,因此分子中始终存在一个正极和一个负极,这种极性分子本身固有的偶极矩称为固有偶极或永久偶极。但是分子的极性并不是固定不变的,在外电场作用下非极性分子和极性分子中的正、负电荷重心会发生变化,如图 7-1 所示。在电场中,非极性分子的正、负电荷重心发生分离,变成具有一定偶极的极性分子;而极性分子在外电场的影响下其偶极也将增大。这种在外电场诱导下产生的偶极矩称为诱导偶极。任何一个分子无论是极性的还是非极性的,由于原子核和电子都在不停地运动,不断地改变它们的相对位置,都将致使分子的正、负电荷重心在瞬间不相重合,这时产生的偶极矩称为瞬间偶极。

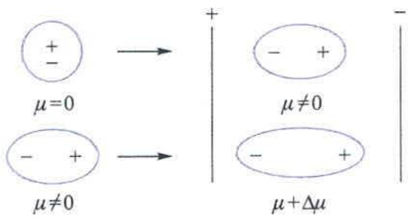


图 7-1　外电场对分子极性的影响

瞬间偶极的大小与分子的变形性有关，分子越大，越容易变形，瞬间偶极也越大。

7.1.2　范德华力

分子间作用力最早是由范德华研究实际气体对理想气体状态方程的偏差时提出来的，所以把这类分子间作用力称为范德华力。分子间的范德华力可根据来源不同分为 3 个部分——取向力、诱导力和色散力。

1. 取向力

取向力(orientation force)又称定向力，是极性分子与极性分子之间的永久偶极与永久偶极之间的静电引力。因为两个极性分子相互接近时，同极相斥，异极相吸，使分子发生相对转动，极性分子按一定方向排列，并由静电引力互相吸引。当分子之间接近到一定距离后，排斥和吸引达到相对平衡，从而使体系能量达到最小值。极性分子永久偶极间存在作用力是葛生(Keesom)于 1912 年首先提出来的，因此取向力也称为葛生力。

取向力的本质是静电引力，取向力与分子偶极矩的平方成正比，与热力学温度成反比，与分子间距离的 7 次方成反比。

2. 诱导力

在极性分子和非极性分子之间，以及极性分子相互之间都存在诱导力(induced force)。当极性分子和非极性分子充分接近时，在极性分子的永久偶极诱导下，邻近的非极性分子产生诱导偶极，于是诱导偶极与永久偶极之间产生静电引力。极性分子与非极性分子之间的这种相互作用称为诱导力。图 7-2 表示了这一作用产生的过程。同样，当极性分子与极性分子相互接近时，除取向力外，在彼此偶极的相互作用下，每个分子也会发生变形而产生诱导偶极，因此极性分子相互之间也存在诱导力。诱导力是德拜(Debye)于 1921 年提出来的，所以诱导力又称为德拜力。

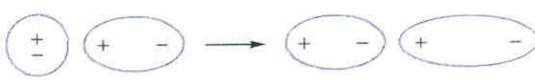


图 7-2　极性分子与非极性分子相互作用示意图

诱导力的本质也是静电引力,可以根据静电理论求出其大小。诱导力与分子偶极矩的平方成正比,与被诱导分子的变形性成正比。

3. 色散力

任何一个分子都存在着瞬间偶极,这种瞬间偶极会诱导邻近分子也产生瞬间偶极,于是两个分子可以靠瞬间偶极相互吸引。这种瞬间偶极产生的作用力称为色散力(dispersion force)。色散力是伦敦(London)于1930年根据近代量子力学方法证明的,由于从量子力学导出的理论公式与光色散公式相似,因此把这种作用称为色散力,又叫做伦敦力。量子力学计算表明,色散力与分子的变形性有关,变形性越大,色散力越强。

由于各种分子均有瞬间偶极,所以色散力存在于极性分子和极性分子、极性分子和非极性分子及非极性分子和非极性分子之间。而且在一般情况下,色散力是主要的分子间作用力。只有极性相当强的分子,取向力才显得重要。从下面给出的3种力的百分数数据中,可以清楚地看到这一点。

分子	取向力/%	诱导力/%	色散力/%
HCl	15.66	4.73	79.61
NH_3	44.65	5.20	50.15
H_2O	76.90	4.08	19.02

综上所述,分子间的范德华力是一种永远存在于分子间的作用力。因为范德华力随着分子间距离的增大而迅速减小,所以它是一种近程力,表现为分子间近距离的吸引力,作用范围只有几百皮米。其作用能的大小从几到几十焦耳每摩尔,比化学键的键能小1~2个数量级。与共价键不同,范德华力没有方向性和饱和性。3种范德华力由于相互作用的分子不同,所占的比例也不同,但色散力通常是最主要的。

7.1.3 次级键和氢键

反映在分子结构上,当原子间距离小于或接近相应的离子半径、共价半径或金属半径之和时,可以认为原子间形成了化学键;当不同分子中的原子间距离接近范德华半径之和时,可以认为分子间有范德华力相互作用;当原子间距离介于化学键与范德华力范围之间时,可以认为原子间生成了次级键(secondary bond)。例如,对一系列化合物的Hg—N键研究发现,化合物中Hg原子和N原子之间的距离是在从共价半径之和(约0.21 nm)到范德华半径之和(约0.33 nm)的区间内连续分布的。这说明次级键是普遍客观存在的,同时也说明

化学键、次级键和范德华力三者之间的界限是很难明确划分的。

次级键中有相当一部分是有氢原子参与的。氢键(hydrogen bond)是次级键的典型,也是最早发现和研究的次级键。分子间以氢键为代表的次级键作用也是分子间作用力的重要组成部分。

1. 氢键的形成

最早对于氢键的研究是从认识分子缔合开始的。比较ⅥA 族元素氢化物的沸点(见表 7-1),人们发现 H_2O 的沸点比其同族元素氢化物的沸点反常地高。在ⅦA 族元素氢化物中 HF 的沸点也反常地高。这说明分子间有很强的作用力,以致分子间发生了缔合,这种缔合是氢键造成的。下面以水分子为例说明氢键的形成。

表 7-1 ⅥA 族和ⅦA 族元素氢化物的沸点

ⅥA 族元素氢化物	沸点/℃	ⅦA 族元素氢化物	沸点/℃
H_2O	100.0	HF	20
H_2S	-60	HCl	-85
H_2Se	-41.3	HBr	-66.4
H_2Te	-2	HI	-35.6

由于氧元素的电负性比氢元素的大得多,因此水分子中 O—H 键极性很强。共用电子对强烈地偏向于氧原子一端,结果使氧原子带有部分负电荷,而氢原子带有部分正电荷,几乎成为裸露的质子。当两个水分子充分靠近时,带正电荷的氢原子与另一水分子中含有孤电子对、带有部分负电荷的氧原子相互吸引,这种吸引力称为分子间的氢键作用,如图 7-3 所示。

氢键通常可用 ··· 表示,如 X—H···Y,其中 X,Y 可以是同种元素的原子,也可以是不同种元素的原子。经典氢键中的 X,Y 一般是电负性大、半径小的 F,N,O 等原子,这样的氢键较强。

除了分子间的氢键外,某些物质也可以形成分子内氢键。图 7-4 为邻硝基苯酚的分子内氢键示意图。

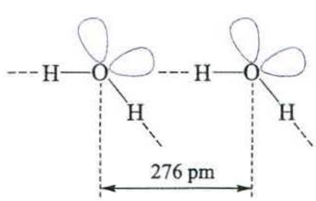


图 7-3 水分子间的氢键

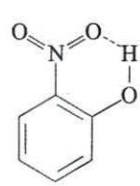


图 7-4 邻硝基苯酚的分子内氢键示意图

近年来对分子结构的研究发现，除上面介绍的传统氢键外，还存在许多类型的弱的氢键，如 C—H---O，C—H---N 氢键，C—H---π，O—H---π 氢键，O—H---M 氢键和 M—H---O 氢键等。

从本质上讲，氢键是一种长距离静电相互作用，氢键的形成必须具备两个基本条件：

① 分子中有一个极性 X—H 键作为氢键给予体。X 的电负性较大、半径较小，使得氢原子带部分正电荷。

② 在上述 H 原子附近有一个具有孤电子对、电负性较大、半径较小的 Y 原子，或具有电子给予体性质的基团，作为氢键接受体。

2. 氢键的特点

(1) 氢键的方向性和饱和性

氢键的方向性是指 Y 原子与 X—H 键形成氢键时，Y 原子中孤电子对的对称轴要尽可能与 X—H 键的键轴在同一方向，即 X—H---Y 位于一条直线上。这样可使 X 原子和 Y 原子距离最远，两原子间负电荷的斥力最小，因而体系稳定。

氢键的饱和性是指每一个 X—H 键只能与一个 Y 原子形成氢键。由于氢原子比 X，Y 原子小得多，形成 X—H---Y 键后，X，Y 原子电子云的斥力使得另一个极性分子的 Y′原子很难靠近。

对于弱的氢键，如 C—H---O 氢键，C—H---N 氢键等，其方向性和饱和性不如经典的氢键严格。H---Y 间距离较长，经常出现一个 Y 原子同时形成多个氢键的情况。图 7-5 表示了一个氧原子与多个 C—H 键形成多个氢键的情况。

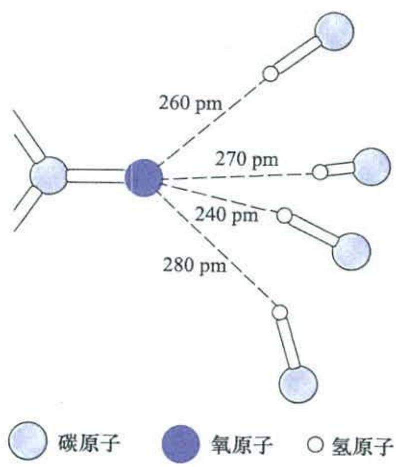


图 7-5　一个氧原子与多个 C—H 键形成多个氢键

(2) 氢键的强度

氢键的强弱与 X 和 Y 的电负性大小有关：X，Y 的电负性越大，则形成的氢键越强。此外，氢键的强弱也与 X 原子和 Y 原子的半径大小有关；较小的原子半径有利于形成较强的氢键。例如，F 的电负性最大，原子半径最小，形成的氢键最强；Cl 的电负性比较大，但原子半径也较大，形成的氢键较弱；C 的电负性比较小，形成的氢键也较弱。氢键的强弱次序一般如下：

$$F—H\cdots F > O—H\cdots O > N—H\cdots N > Cl—H\cdots Cl > C—H\cdots X$$

表 7-2 定量给出一些常见氢键的键长、键能数据。

表 7-2 一些常见氢键的键长、键能

氢键	键长*/pm	键能/($kJ\cdot mol^{-1}$)
F—H···F	255	28.0
O—H···O	276	18.8
N—H···N	358	5.4
N—H···F	266	20.9
N—H···O	286	—

* 氢键的键长是指 X 原子中心到 Y 原子中心的距离。

3. 氢键对化合物熔点和沸点的影响

分子间形成氢键时，化合物的熔点、沸点显著升高。HF 和 H_2O 等第二周期元素的氢化物，由于分子间氢键的存在，要使其固体熔化或液体汽化，必须给予额外的能量破坏分子间的氢键，所以它们的熔点、沸点均高于各自同族的氢化物。

值得注意的是，能够形成分子内氢键的物质，其分子间氢键的形成将被削弱，因此它们的熔点、沸点不如只能形成分子间氢键的物质高。硫酸、磷酸都是高沸点的无机强酸，但是硝酸由于可以生成分子内氢键，却是挥发性的无机强酸。前面提到的可以生成分子内氢键的邻硝基苯酚，其熔点远低于它的同分异构体对硝基苯酚。

由于具有静电性质和定向性质，氢键在分子形成晶体的堆积过程中有一定作用。尤其当体系中形成较多氢键时，通过氢键连接成网络结构和多维结构在晶体工程学中有重要意义。

7.2 离子晶体和离子键

7.2.1 离子键的形成

人们熟悉的由活泼金属元素和活泼非金属元素组成的化合物如 NaCl，KCl，

$MgSO_4$，CaO 等，在通常情况下是结晶状的固体，具有较高的熔点和沸点，熔融状态时能够导电。这类化合物多数能溶于水，水溶液也能够导电。为了说明这类化合物的原子之间相互作用的本质，1916 年，德国人科塞尔（Kossel）根据大多数化合物具有稀有气体稳定结构的事实，提出了离子键的概念。

这类化合物之所以能导电，是因为它们处于熔融状态或在水溶液中能够产生带电荷的粒子，即离子。科塞尔认为电离能小的活泼金属元素的原子和电子亲和能大的活泼非金属元素的原子相互接近时，金属原子上的电子转移到非金属原子上，分别形成具有稀有气体稳定电子构型的阴、阳离子。阳离子和阴离子之间通过静电引力结合在一起，形成离子化合物。这种阴、阳离子间的静电引力就叫做离子键。当不同的原子通过离子键相结合时，必然伴随着体系能量的变化，而且新体系的能量大大低于旧体系。在科塞尔的离子键模型中，可以把阴、阳离子看成半径大小不同的球体。根据库仑定律，两个距离为 r，带有相反电荷 q^- 和 q^+ 的阴、阳离子之间的势能 $V_{吸引}$ 为

$$V_{吸引} = -\frac{q^+q^-}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{7-1}$$

式中 q^+ 和 q^- 分别是阳离子和阴离子的电荷量，r 是两个离子的核间距离，ε_0 是真空介电常数。当阴、阳离子相互接近时，它们之间主要是静电吸引作用。但当阴离子进一步相互接近时，除了静电吸引外，还存在外层电子之间及原子核之间的相互排斥作用。这种排斥作用当 r 较大时可以忽略。但当阴、阳离子充分接近，即 r 极小时，这种排斥作用的势能迅速增大。量子力学研究表明，这种排斥作用的势能 $V_{排斥}$ 与 r 之间成指数函数关系：

$$V_{排斥} = Ae^{-\frac{r}{\rho}} \tag{7-2}$$

式中 A 和 ρ 均为常数。因此，阴、阳离子之间的总势能与距离 r 的关系为

$$V = V_{吸引} + V_{排斥} = -\frac{q^+q^-}{4\pi\varepsilon_0 r} + Ae^{-\frac{r}{\rho}} \tag{7-3}$$

根据式（7-3），可以得到表示 V 与 r 的关系的势能曲线，图 7-6 所示的是 NaCl 的势能曲线。

由图 7-6 可知，当钠离子和氯离子相互接近时，在 r 较大时钠离子和氯离子之间的排斥作用可以忽略，主要表现为吸引作用，所以体系的势能随着 r 的减小而减小。当钠离子和氯离子非常接近时，r 很小，此时排斥作用为主，体系势能迅速增大。当钠离子和氯离子接近平衡距离 r_0 时，体系的吸引作用和排斥作用处于动态平衡，这时钠离子和氯离子在平衡位置附近振动，体系的势能最低。即

体系的势能值最小时的距离是平衡距离,此时钠离子和氯离子之间形成了稳定的化学键——离子键。

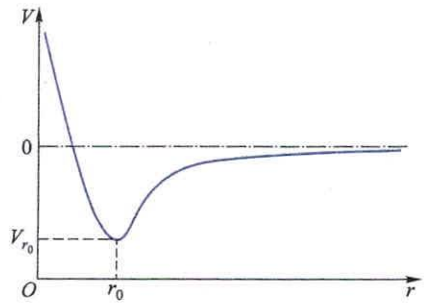


图 7-6 NaCl 的势能曲线

7.2.2 离子键的性质

从离子键形成过程可以看出,当活泼金属原子和活泼非金属原子相互接近时,发生电子转移,形成阴、阳离子,阳离子和阴离子之间通过静电引力结合在一起形成离子键,也就是说离子键的本质是静电作用力。根据库仑定律,两个带有相反电荷 q^- 和 q^+ 的阴、阳离子之间的静电作用力与离子电荷的乘积成正比,与离子间距离成反比。所以,离子的电荷越大,离子间的距离越小,离子间的静电引力越强,离子键就越强。

由于离子键是阳离子和阴离子之间的静电引力作用,因此决定了离子键没有方向性和饱和性。

没有方向性是指由于离子的电荷是球形对称分布的,它可以在空间任何方向吸引带有异号电荷的离子,不存在在某一特定方向上吸引力更强的问题。

没有饱和性是指在空间条件允许的情况下,每一个离子可吸引尽可能多的带有异号电荷的离子。但是,这并不是说一个离子周围所排列的带有异号电荷离子的数目是任意的。实际上,每个离子周围排列的带有异号电荷离子的数目是一定的,这个数目与阴、阳离子半径的大小和所带电荷的多少等有关。

以氯化钠晶体为例。如图 7-7 所示,每个 Na^+ 周围等距离地排列着 6 个 Cl^-,同时每个 Cl^- 周围也等距离地排列着 6 个 Na^+。这并不意味着每个 Na^+ 周围只吸引了 6 个 Cl^- 后电场就饱

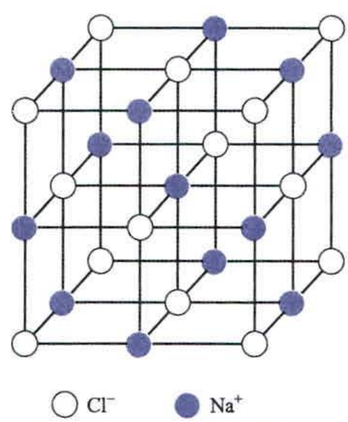


图 7-7 NaCl 的晶体结构

和了，因为在距离稍远的地方还有其他 Cl^-，只不过静电引力随着距离的增大而减弱。

离子键是活泼金属元素的原子和活泼非金属元素的原子之间形成的，其形成的重要条件就是元素之间的电负性差值较大。一般来说，元素的电负性差值越大，形成的离子键越强。在元素周期表中，ⅠA 族的碱金属电负性较小，ⅦA 族的卤素电负性较大，它们的原子之间形成的化学键一般都是离子键。应该指出，近代实验证明，即使是电负性最小的铯与电负性最大的氟所形成的氟化铯，也不纯粹是静电作用，仍有部分原子轨道的重叠，即仍有部分共价键的性质。一般用离子性百分数来表示键的离子性的相对大小，例如有研究工作证明，在氟化铯中，离子性占 92%，也就是说铯离子与氟离子之间的化学键仍有 8%的共价性。

有几种近似方法可以得到化学键的离子性百分数，AB 型化合物之间单键离子性百分数与 A 和 B 两种元素电负性差值之间的关系，经常可以通过查表 7-3 得到。

表 7-3 单键的离子性百分数与电负性差值之间的关系

$\Delta\chi$	离子性百分数/%	$\Delta\chi$	离子性百分数/%	$\Delta\chi$	离子性百分数/%
0.2	1	1.2	30	2.2	70
0.4	4	1.4	39	2.4	76
0.6	9	1.6	47	2.6	82
0.8	15	1.8	55	2.8	86
1.0	22	2.0	63	3.0	89

从表 7-3 可以看出，当两种元素电负性的差值为 1.7 时，单键约具有 50%的离子性。因此，一般把元素电负性差值大于 1.7 的化合物看做离子化合物，而对于元素电负性差值小于 1.7 的化合物，认为它们主要形成共价键。例如，在氯化钠中，钠的电负性是 0.93，氯的电负性是 3.16，它们之间的电负性差值是 2.23，形成的氯化钠中键的离子性百分数约为 71%。数据说明钠离子与氯离子之间主要形成离子键，氯化钠是典型的离子化合物。又如，铯的电负性是 0.79，氟的电负性是 3.98，它们之间的电负性差值是 3.19，氟化铯中键的离子性百分数约为 92%。应该指出的是，电负性差值 1.7 并不是离子化合物和共价化合物的绝对分界线，而只是一个有用的参考数据。

7.2.3 离子键的强度

离子键的强度可以用键能和晶格能来描述，下面以 NaCl 为例说明离子键键

能和晶格能的概念。

离子键的键能是指 1 mol 气态 NaCl 分子解离成气态原子时，所吸收的能量，用 E_i 表示。可以写为

$$NaCl(g) \longrightarrow Na(g) + Cl(g) \quad \Delta H = E_i$$

键能 E_i 越大，表示离子键越强。

离子键的强度通常用晶格能的大小来衡量。晶格能的定义是：在标准状态下（严格讲是在 0 K 时），相互远离的 1 mol 气态阳离子（Na^+）和 1 mol 气态阴离子（Cl^-）形成 1 mol 离子晶体（NaCl）时所放出的能量，符号为 U。可表示为

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s) \quad \Delta H = -U$$

在离子晶体中，既有相反电荷之间的库仑吸引力，又有相同电荷之间的排斥力，所以离子化合物中离子键是晶体中吸引力和排斥力综合平衡的结果。离子化合物在通常状态下以阴、阳离子聚集在一起形成的晶体巨分子的形式存在，所以离子化合物的化学结合力不是简单的两个阴、阳离子之间的结合，而是整块晶体内部的结合力。因此，用晶格能描述离子键的强度经常比用离子键的键能描述更好。

晶格能是表达离子晶体内部结构稳定程度的重要指标，是影响离子化合物一系列性质如熔点、硬度和溶解度等的主要因素。

晶格能不能用实验的方法直接测得，但是可以通过热化学方法从有关的实验数据间接计算得出。第 2 章 2.2.2 小节中的赫斯定律指出：一个化学反应若能分解成几步来完成，总反应的热效应等于各步反应的热效应之和。根据这个定律，德国人玻恩（Born）和哈伯（Haber）建立了著名的玻恩-哈伯循环，用热化学计算的方法解决晶格能问题。

例如，NaCl 的生成反应为

$$Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s)$$

该反应的热效应即 NaCl(s) 的生成热已经由实验求得，$\Delta_f H_m^\ominus = -411\ kJ \cdot mol^{-1}$。同时，这个反应可以通过如下 5 个分步反应进行：

① 1 mol 金属钠晶体变为气态钠原子：

$$Na(s) \longrightarrow Na(g) \qquad \Delta H_1 = 原子化热 = 108\ kJ \cdot mol^{-1}$$

② $\frac{1}{2}$ mol 氯气分子解离为气态氯原子：

$$\frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) \qquad \Delta H_2 = \frac{1}{2}解离能 = 121\ kJ \cdot mol^{-1}$$

③ 1 mol 气态钠原子失去电子形成 1 mol 气态钠离子：

$Na(g) \xlongequal{\quad} Na^+(g) + e^-$　　　ΔH_3 = 电离能 = 496 kJ·mol^{-1}

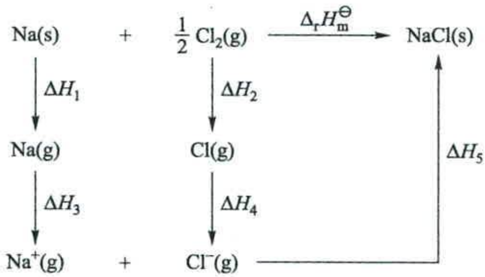
④ 1 mol 气态氯原子结合电子形成 1 mol 气态氯离子：

$Cl(g) + e^- \xlongequal{\quad} Cl^-(g)$　　　ΔH_4 = −电子亲和能 = −349 kJ·mol^{-1}

⑤ 1 mol 气态钠离子与 1 mol 气态氯离子结合成 1 mol 氯化钠晶体，其热效应即为晶格能的相反数（$-U$）：

$Na^+(g) + Cl^-(g) \xlongequal{\quad} NaCl(s)$　$\Delta H_5 = -U$

反应的玻恩-哈伯循环可以表示如下：



根据赫斯定律，有如下关系：

$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

于是可以求得晶格能：

$$\begin{aligned} U(NaCl) &= -\Delta H_5 = -\Delta_f H_m^\ominus + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \\ &= 411\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} + 108\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} + 121\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} + \\ &\quad 496\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} - 349\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \\ &= 787\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \end{aligned}$$

通过玻恩-哈伯循环也可以计算其他离子型晶体的晶格能。

另外，玻恩和朗德（Landé）从静电引力理论出发，推导出计算晶格能的玻恩-朗德方程：

$$U = \frac{138940 Z^+ Z^- A}{r}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (7-4)$$

式中 Z^+，Z^- 分别为阳离子和阴离子的电荷数的绝对值；r 为阴、阳离子半径之和（以 pm 为单位）；A 为马德隆（Madelung）常数，它与晶格类型有关，对于 CsCl，NaCl 和 ZnS（立方）晶格，A 依次为 1.763，1.748 和 1.638；n 是与离子的电子构型有关的常数，称为玻恩指数，n 与电子构型的关系为

电子构型	He	Ne	Ar, Cu^+	Kr, Ag^+	Xe, Au^+
n	5	7	9	10	12

对于 NaCl 晶体,钠离子和氯离子所带的电荷为 $Z^+=Z^-=1$,两者的离子间距 $r=r(Na^+)+r(Cl^-)=102\ pm+181\ pm=283\ pm$。钠离子具有 Ne 的电子构型,氯离子具有 Ar 的电子构型,二者的平均玻恩指数为 $n=(7+9)/2=8$,NaCl 的马德隆常数为 1.748,将这些数据代入式(7-4)可以计算出 NaCl 的晶格能为 751 $kJ\cdot mol^{-1}$,与通过玻恩-哈伯循环得到的计算值非常接近。

7.2.4 离子的特征

从玻恩-朗德方程(7-4)可以看出,影响晶格能的主要因素是离子的电荷、电子构型和半径。这 3 个因素也是单原子离子的 3 个重要的特征,它们决定了离子化合物的性质。

1. 离子的电荷

从离子键的形成过程可知,离子的电荷就是在形成离子化合物过程中失去或得到的电子数。在 NaCl 中,Na 原子和 Cl 原子分别失去和得到一个电子,形成具有稳定的稀有气体电子构型的 Na^+和 Cl^-。

离子的电荷数对离子间的相互作用力影响很大,离子电荷数越高,与异号电荷间的吸引力越大,晶格能越大,离子键越强,离子化合物的熔点和沸点越高。离子的电荷数不仅影响离子化合物的物理性质如熔点、沸点、颜色、溶解度等,而且影响离子化合物的化学性质,如 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}形成的相应化合物的性质就不同。

2. 离子的电子构型

对于简单阴离子来说,通常具有稳定的 8 电子构型,如 F^-, Cl^-, O^{2-}等最外层都是稳定的稀有气体电子构型,即 8 电子构型。对阳离子来说,情况比较复杂,通常有以下几种电子构型:

① 0 电子构型　最外层没有电子的离子,如 H^+。

② 2 电子构型(ns^2)　最外层有两个电子的离子,如 Li^+, Be^{2+}等。

③ 8 电子构型(ns^2np^6)　最外层有 8 个电子的离子,如 Na^+, K^+, Ca^{2+}等。

④ 9~17 电子构型($ns^2np^6nd^{1\sim9}$)　最外层有 9~17 个电子的离子,具有不饱和电子结构,也称为不饱和电子构型,如 Fe^{2+}, Cr^{3+}等。

⑤ 18 电子构型($ns^2np^6nd^{10}$)　最外层有 18 个电子的离子,如 Ag^+, Cd^{2+}等。

⑥ (18+2)电子构型[$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$]　次外层有 18 个电子、最外层有两个电子的离子,如 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}等。

离子的电子构型与离子键的强度有关,对离子化合物的性质有影响。例如,

ⅠA族的碱金属与ⅠB族的铜副族，虽然都能形成+1价离子，但由于电子构型分别为8电子构型和18电子构型，因此离子化合物的性质有较大差别。尽管Na^+和Ag^+的离子半径相近，电荷数相同，但NaCl易溶于水，而AgCl难溶于水。

3. 离子半径

离子的电子云集中在原子核周围，同时又分散在整个核外空间，所以与原子半径一样，离子半径也没有确定含义。离子间的距离是用相邻两个离子的核间距来衡量的，这一距离是指阴、阳离子间的静电吸引作用、它们核外电子之间及原子核之间的排斥作用达到平衡时，阴、阳离子两核之间保持的平衡距离，用d表示。

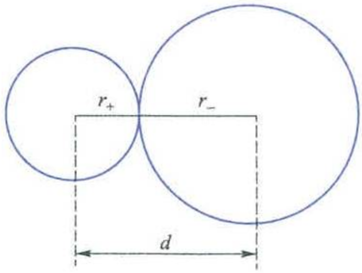


图7-8　离子半径与核间距的关系

如果把阳离子和阴离子近似看成两个相互接触的球体，如图7-8所示，核间距d可以看成两个相邻离子的半径r_+和r_-之和，即

$$d=r_++r_- \tag{7-5}$$

核间距d可以利用X射线衍射实验测定，如果已知一个离子的半径，就可以通过d值求出另一个相关离子的半径。但实际上核外电子没有固定的位置，因此如何从d中划分出两个离子的半径也非常复杂。按照把阳离子和阴离子近似看成两个相互接触的球体的假设，离子半径是指离子晶体中阳离子和阴离子的接触半径，也就是有效离子半径。

推算离子半径的方法很多。1926年，戈尔德施米特（Goldschmidt）用光学法测得F^-半径（133 pm）和O^{2-}半径（132 pm）。以此为基础，他利用式（7-5）推出80多种离子的半径。1927年，鲍林从核电荷数和屏蔽常数出发，推出计算离子半径的公式：

$$r=\frac{C_n}{Z-\sigma} \tag{7-6}$$

式中Z为核电荷数，σ为屏蔽常数，$Z-\sigma$为有效核电荷数，C_n为由最外电子层的主量子数n决定的常数。目前化学界公认的离子半径数值列于本书附录10中，下面根据附录中的离子半径数值来讨论其大小的变化规律。

① 同一种离子，配位数大时其半径大，配位数小时其半径小。

② 同一元素的阳离子半径小于它的原子半径，简单的阴离子的半径大于它的原子半径。阳离子半径一般较小，阴离子半径较大。同一元素形成几种不同电荷数的阳离子时，电荷数高的阳离子半径小，即高价离子的半径小于低价离子的半径。

③ 在元素周期表中,同一主族自上而下电子层数依次增多,具有相同电荷数的离子半径也依次增大。同一周期中,阳离子的电荷数越高,半径越小;阴离子的电荷数越高,半径越大。

离子半径的大小是决定离子化合物中阴、阳离子间引力大小的因素之一,也是决定离子化合物中离子键强弱的因素之一。离子半径越小,阴、阳离子间的距离越小,离子间引力越大,离子键越强,离子化合物的熔点、沸点就越高。离子化合物的其他性质,如溶解度等都与离子半径的大小密切相关。

7.2.5 离子晶体

1. 离子晶体的特性

离子化合物主要以晶体状态出现,如氯化钠、氟化钙、氧化镁晶体等。这些由阳离子和阴离子通过离子键结合而成的晶体,都称为离子晶体。在离子晶体中,每个离子都被若干个带异号电荷的离子所包围,如图 7-7 所示,在氯化钠晶体中,每一个带正电荷的 Na^+被周围 6 个带负电荷的 Cl^-包围,同时每一个 Cl^-被周围 6 个带正电荷的 Na^+包围。在整个晶体中,Na^+周围的几何环境和物质环境都是相同的,同样,对 Cl^-来说,其周围的几何环境和物质环境也都是相同的。

在离子晶体中,不存在单个分子,整个晶体可以看成一个巨型分子,没有确定的相对分子质量。对于氯化钠晶体,无单独的 NaCl 分子存在,NaCl 不是分子式,而是化学式,只表示晶体中 Na^+和 Cl^-的个数比为 1 : 1。因此,根据平均相对原子质量算出的 58.5 是 NaCl 的式量,不是相对分子质量。

离子晶体中,粒子之间的作用力是静电作用力,阴、阳离子通过离子键结合在一起。由于静电作用力较强,晶格能较大,所以离子晶体具有较高的熔点、沸点和硬度。例如,NaCl 的熔点和沸点分别是 800.7 ℃和 1465 ℃,MgO 的熔点和沸点分别是 2825 ℃和 3600 ℃。同种类型的晶体,晶格能越大,则熔点越高,硬度越大。

离子晶体的硬度虽然很大,但比较脆,延展性较差。这是因为在离子晶体中,阴、阳离子有规则地交替排列。当晶体受到外力冲击时,层间离子位置发生错动,如图 7-9 所示,阴、阴离子相切,阳、阳离子相切,彼此排斥,使引力大大减弱,离子键失去作用,所以无延展性。如化学成分为 $CaCO_3$ 的离子晶体大理石可采用切削、雕刻加工,而一般不采用锻造加工。

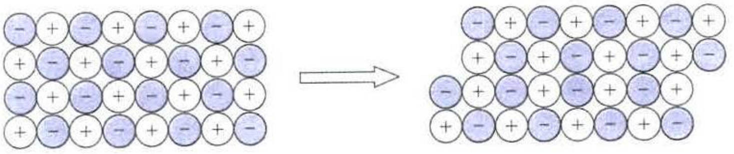


图 7-9 离子晶体受外力作用发生错动

离子晶体在水中的溶解度与晶格能、离子的水合热等有关。离子晶体的溶解是拆散有序的晶体结构的吸热过程和形成水合离子的放热过程，如果溶解过程伴随体系能量降低，则有利于溶解进行。显然，晶格能较小、离子水合热较大的晶体，易溶于水。一般来说，由单电荷离子形成的离子晶体，如碱金属卤化物、硝酸盐、醋酸盐等易溶于水；而由多电荷离子形成的离子晶体，如碱土金属的碳酸盐、草酸盐、磷酸盐及硅酸盐等难溶于水。

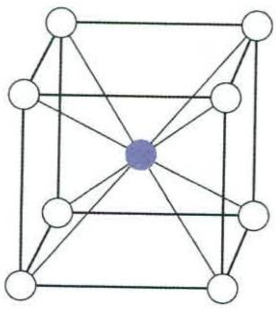
离子晶体熔融后或溶解在水中都具有良好的导电性，这是通过离子的定向迁移导电，而不是通过电子流动而导电。但在晶体状态，由于离子被限制在晶格的一定位置上振动，因此很难导电。

2. 几种简单的离子晶体

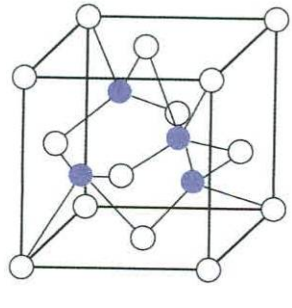
由于阴、阳离子在空间的排布情况不同，离子晶体的空间结构也不同。对于最简单的立方晶系 AB 型离子晶体，有以下几种不同配位数的典型结构。

(1) CsCl 型晶体

如图 7-10(a)所示，属于立方晶系的 CsCl，其平行六面体晶胞是正六面体。晶胞的大小完全由一个边长来确定，组成晶体的离子分布在正六面体的 8 个顶点和中心处。位于中心的铯离子为所研究的晶胞独自占有，位于顶点的氯离子则为相邻的 8 个立方体晶胞所共用，每个氯离子只有$\frac{1}{8}$属于所研究的晶胞，恰好等于一个氯离子。因此，晶胞中阴、阳离子的个数比为 1 : 1，故称为 AB 型离子晶体。阳离子处于 8 个阴离子堆积而成的正六面体空隙中。每个离子都被 8 个带异号电荷的离子所包围，所以该类型晶体中的离子配位数为 8。晶胞中阴、阳离子之间的距离 d 可以用几何方法计算，即



(a)



(b)

图 7-10　立方晶系 AB 型离子晶体的结构

$$d=\frac{\sqrt{3}\,a}{2}=0.866a \tag{7-7}$$

式中 a 是正六面体晶胞的边长。对于 CsCl 晶体，$a=411$ pm，$d=356$ pm。

CsBr 和 CsI 等晶体都属于 CsCl 型晶体。

(2) NaCl 型晶体

如图 7-7 所示，NaCl 型晶体的晶胞形状也是正六面体，但粒子分布与 CsCl 型不同。在 NaCl 晶胞中，阴离子位于正六面体的 8 个顶点及 6 个面的中心处，阳离子处在由 6 个阴离子堆积而成的正八面体空隙中。每个离子周围排列 6 个带异号电荷的离子，阳离子、阴离子的配位数均为 6。每个晶胞中含有钠离子、氯离子各 4 个。对于 NaCl 晶体，其立方体晶胞的边长 $a=563$ pm，晶胞中相邻阴、阳离子之间的距离 $d=0.5a$。

例 7-1 已知晶体 KF 具有 NaCl 型结构，测得 KF 密度为 $2.481\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，试计算 KF 晶胞的边长及在 KF 晶胞中阴、阳离子之间的最近距离。

解： 每个 KF 晶胞中含有钾离子、氟离子各 4 个，设其物质的量为 n，则

$$n=\frac{4}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}$$

所以晶胞的质量为

$$m=\frac{4\times(39.1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+19.0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}$$

设立方晶胞的边长为 a，则晶胞密度为

$$\frac{\dfrac{4\times(39.1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+19.0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}}{a^3}=2.481\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

故
$$a^3=\frac{\dfrac{4\times(39.1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+19.0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}}{2.481\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}}=1.556\times10^{-22}\ \text{cm}^3$$

即
$$a=5.38\times10^{-8}\ \text{cm}=538\ \text{pm}$$

阴、阳离子之间的距离为 $d=0.5a=269$ pm

LiF 和 AgF 等晶体都属于 NaCl 型晶体。

(3) 立方 ZnS 型(闪锌矿型)晶体

如图 7-10(b)所示，立方 ZnS 型晶体的晶胞也是正六面体，但质点的分布更为复杂。在晶胞中，阴离子的位置与 NaCl 晶胞中阴离子的位置相同，所形成的

正四面体空隙刚好有半数被体积较小的阳离子均匀地填充。晶胞中锌离子、硫离子的个数均为 4，阴、阳离子的配位数也均为 4。对于 ZnS 晶体，根据几何方法计算，同样可以得到阴、阳离子之间的距离 d，即

$$d=\frac{\sqrt{3}\,a}{4}=0.433a \tag{7-8}$$

式中 a 是正六面体晶胞的边长。对于 ZnS 晶体，$a=539$ pm，$d=233$ pm。

ZnO 和 HgS 等晶体都属于立方 ZnS 型晶体。

3. 配位数和离子半径比的关系

对于立方晶系 AB 型的离子晶体 CsCl，NaCl 和 ZnS 来说，阴、阳离子的个数比都是 1∶1，但形成了 3 种不同的晶体构型，配位数依次为 8，6 和 4。这是因为在某种特定结构下该离子晶体最稳定，体系的能量最低。决定晶体构型的主要因素是离子本身的性质，即离子的半径、电荷和电子构型。

在离子晶体中，当阴、阳离子处于最密堆积时，体系的能量最低。所谓密堆积，即离子间采取空隙最小的排列方式。因此，在可能条件下，为了充分利用空间，较小的阳离子总是尽可能地填在较大的阴离子堆积形成的空隙中，形成稳定的晶体。下面以配位数为 6 的 NaCl 晶体为例说明配位数和阴、阳离子半径比的关系。

在如图 7-7 所示的配位数为 6 的 NaCl 的立方晶胞中，观察其正中间一层的结构，离子间的相互位置有 3 种：异号离子之间互相接触，而同号离子之间不接触，这种状态是稳定的，见图 7-11(a)；阴、阴离子之间互相接触，而阴、阳离子之间不接触，这种状态是不稳定的，见图 7-11(c)；阴、阳离子之间互相接触，且阴、阴离子之间也互相接触，这是一种介稳状态，见图 7-11(b)。图 7-11(b)所示的情况是定量计算的基础。若以 r_+和 r_-分别表示阳离子、阴离子的半径，由勾股定理，在 $\triangle ABC$ 中有

$$(r_+ + r_-)^2 + (r_+ + r_-)^2 = (2r_-)^2$$

从而求出阳离子、阴离子的半径比：

$$\frac{r_+}{r_-}=0.414$$

根据阴、阳离子之间和阴、阴离子之间都互相接触的 4 配位和 8 配位的介稳状态图形，同样可以分别计算出配位数为 4 和 8 的离子晶体的阳离子、阴离子的半径比分别为 0.225 和 0.732。

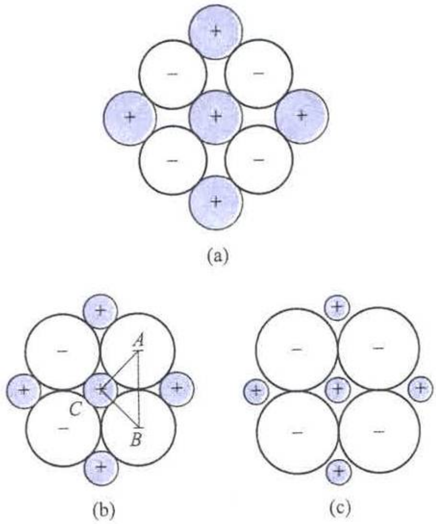


图 7-11 6 配位八面体中阴、阳离子的相互位置

由此可知，当 $\frac{r_+}{r_-}<0.414$ 时，如图 7-11(c)所示，阴、阳离子之间不接触，而阴、阴离子之间互相接触，静电排斥力大，而吸引力小，晶体不稳定。这种情况下，离子将重新排列，使配位数降低为 4。当 $\frac{r_+}{r_-}>0.414$ 时，如图 7-11(a)所示，阴、阳离子之间互相接触，而同号离子之间不接触，静电吸引力大，排斥力小，晶体较稳定。为使晶体更稳定，最优条件是阴、阳离子之间都互相接触，且配位数尽可能高。因此，配位数为 6 的条件是 $\frac{r_+}{r_-}\geqslant 0.414$。但是当 $\frac{r_+}{r_-}\geqslant 0.732$ 时，阳离子相对较大，周围可能排列更多的阴离子，因而可能使配位数增加到 8。

由此可见，AB 型离子晶体 CsCl，NaCl 和 ZnS 虽然同属立方晶系，但由 $\frac{r_+}{r_-}$ 值不同，而导致它们的配位数不同，晶格类型也不一样。该类型化合物的离子半径比和配位数及晶体类型的关系总结在表 7-4 中。

表 7-4 AB 型化合物的离子半径比和配位数及晶体类型的关系

$\frac{r_+}{r_-}$	配位数	晶体类型	实例
0.225~0.414	4	ZnS 型	ZnS，MnS，CuBr，CuI 等
0.414~0.732	6	NaCl 型	LiF，NaCl，KBr，CaO，CaS 等
0.732~1	8	CsCl 型	CsCl，CsBr，CsI，TlCl，NH_4Cl 等

当然,并非所有离子型晶体化合物的构型都严格地遵循离子半径比规则。由于离子半径数据不十分精确,而且受到离子的相互作用因素的影响,根据离子半径比规则推测的结果有时与实际晶体类型有出入。例如,在氯化铷中,Rb^+与Cl^-的半径比$\frac{r_+}{r_-}=0.82$,应属于配位数为8的CsCl型,而实际上它的配位数为6,属于NaCl型。当半径比$\frac{r_+}{r_-}$值接近极限值时,要考虑该晶体有可能同时存在两种构型。例如,在二氧化锗中,阳离子、阴离子的半径比$\frac{r_+}{r_-}=0.40$,与极限值0.414非常接近,表明它可能存在NaCl型和ZnS型两种构型,事实上二氧化锗确有这两种构型的晶体。此外,离子晶体的构型与外界条件也有关系。例如,CsCl晶体在常温下是CsCl型,但在高温下离子可能离开原来的晶格的平衡位置而进行重新排列,转变为NaCl型。因此,离子半径比规则只能辅助判断离子晶体的构型,而它们具体采取什么构型,则应从实验来确定。

应该注意的是,离子半径比规则只能应用于离子晶体,而不适用于共价化合物。如果阴、阳离子之间有强烈的相互极化作用(离子极化作用将在本章7.3节中讲述),晶体的构型会偏离表7-4中的一般结论。

7.3 离子极化

分子晶体和离子晶体之间,共价键和离子键之间有着内在的联系。分子间作用力的概念也可以推广到离子化合物中,因为离子之间除了存在起主要作用的静电引力之外,还可能存在其他作用力,如诱导力、取向力和色散力。

7.3.1 离子极化作用

1. 离子的极化

离子和分子一样,自身电场的作用将使周围其他离子的正、负电荷重心不重合,产生诱导偶极,这种过程称为离子的极化。阳离子带正电荷,半径一般较小,它对相邻的阴离子会起诱导作用。因此,阳离子的主要作用是极化周围的阴离子。

离子极化作用的强弱,取决于该离子对周围离子施加的电场强度,这与离子的结构有关,主要影响因素如下:

① 电荷数高的阳离子有强的极化能力。例如:

$$Si^{4+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$$

② 电荷数相等、价层电子构型相同的离子,半径小的具有较强的极化能力,例如:

$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$$

H^+的半径极小,故具有极强的极化能力。Li^+的极化能力也相当强。

③ 对于不同电子构型的阳离子,它们极化作用大小的顺序如下:

18 或(18+2)电子构型的离子 > 9~17 电子构型的离子 > 8 电子构型的离子

例如:

$$Zn^{2+}, Pb^{2+} > Fe^{2+}, Ni^{2+} > Ca^{2+}, Mg^{2+}$$

因为外层电子对核的屏蔽作用较小,因此外层电子多时,核有效电荷较高,极化能力较强。

2. 离子的变形性

离子极化可使离子的电子云变形,这种被带相反电荷离子极化而发生电子云变形的性质称为离子的变形性,或可极化性。阴离子半径一般较大,外层有较多的电子,容易变形,在被诱导过程中能产生临时的诱导偶极,因此离子的变形性主要指阴离子。

离子的变形性也和离子的结构有关:

① 价层电子构型相同的离子,随着负电荷数的减小和正电荷数的增加而变形性减小。例如,下列离子的变形性顺序为

$$O^{2-} > F^- > (Ne) > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

② 价层电子构型相同的离子,电子层越多,离子半径越大,变形性越大。例如:

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

③ 18 电子构型和 9~17 电子构型的离子,其变形性比半径相近、电荷数相同的 8 电子构型离子大得多。例如:

$$Ag^+ > Na^+; \quad Zn^{2+} > Mg^{2+}$$

④ 复杂阴离子的变形性不大,而且复杂阴离子中心离子氧化数越高,变形性越小。

综上所述,下列离子的变形性大小顺序为

$$I^- > Br^- > Cl^- > CN^- > OH^- > NO_3^- > F^- > ClO_4^-$$

最容易变形的离子是体积大的阴离子。18或(18+2)电子构型及不规则电子层的少电荷阳离子的变形性也是相当大的。最不容易变形的离子是半径小、电荷数高、外层电子少的阳离子。

3. 相互极化作用

由于阴离子的半径较大,故极化作用一般不显著,阳离子的变形性又较小,所以考虑离子间的作用时,一般是考虑阳离子对阴离子的极化作用。但是当阳离子也容易变形时,则变了形的阴离子也能引起阳离子变形,这时必须考虑阴、阳离子的相互极化作用。阳离子变形后产生诱导偶极,反过来又加强了对阴离子的极化能力,增加的这部分极化作用称为附加极化作用。

相互极化作用有如下一些规律:

① 18与(18+2)电子构型的阳离子容易变形,容易引起相互极化和附加极化作用。

② 在周期系的同族中,自上而下,18电子构型的阳离子附加极化作用递增,加强了这种阳离子同阴离子的总极化作用。

③ 在具有18或(18+2)电子构型的阳离子化合物中,阴离子的变形性越大,附加极化作用越强。

总之,阳离子所含d电子数越多,电子层数越多,这种附加极化作用一般也越大。

4. 反极化作用

NO_3^- 中心的N(Ⅴ)电荷数很高,极化作用很强,使氧原子的电子云变形,靠近中心N(Ⅴ)的部分呈"-"电性,如图7-12(a)所示。

在 HNO_3 分子中,H^+ 对与其邻近的氧原子的极化,与N(Ⅴ)对这个氧原子的极化作用效果相反,因此称 H^+ 的极化作用为反极化作用。由于 H^+ 的极化能力极强,它使靠近 H^+ 的部分呈"-"电性,靠近N(Ⅴ)的部分呈"+"电性,如图7-12(b)所示。从而 H^+ 的反极化作用削弱了O—N键。

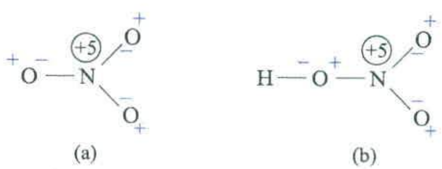


图7-12　HNO_3 中 H^+ 的反极化作用

反极化作用一般常见于含氧酸及含氧酸盐中。酸式盐热稳定性一般低于正盐,如碳酸氢钠热稳定性低于碳酸钠。阳离子的反极化能力强时,其含氧酸盐的热稳定性一般较差,如硫酸钙的热稳定性低于硫酸钠。酸性环境下含氧酸氧化

性提高，如酸性高锰酸钾溶液具有很强的氧化性。这些现象均是氢离子的反极化作用使含氧酸和酸根中氧原子与中心原子的共价键被削弱，从而更容易断裂所致。

含氧酸及含氧酸盐的中心原子，若氧化数高，则极化能力强，因而其抵御阳离子反极化作用的能力也强。由此可以解释硝酸银的热稳定性高于亚硝酸银，也可以说明碳酸盐的热稳定性一般低于相关的硫酸盐。

7.3.2 离子极化对化合物结构和性质的影响

离子极化过程的实质，是阳离子把形成离子键过程中失去的电子不同程度地从阴离子拉回。因此，离子极化过程中，阴离子的电子云发生变形，即阴离子的电子云被阳离子拉向两核之间，使两核间的电子云密度增大。离子极化作用将对化合物的结构和性质产生一系列的影响。

1. 对化合物键型和结构的影响

离子键与共价键之间，并没有严格的界限，只有一系列的过渡状态。较强的离子极化的结果使离子晶体中出现离子对或极性分子单元，如图 7-13 所示。于是键的离子性百分数减少，共价性的比例增大。化学键的键型由离子键向共价键过渡，导致离子晶体向分子晶体转化。

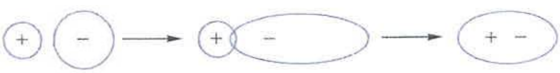


图 7-13 离子极化使化学键的类型发生变化

离子极化作用的结果引起化学键性质的转变，当然对化合物的结构会产生一定的影响。离子化合物的配位数，一般可以根据离子的半径比来判断。但只有考虑到离子极化作用，特别是附加极化作用的影响，才能得到更加符合事实的结论。较强的极化作用导致离子晶体中出现离子对或极性分子单元，晶体中的离子自身已经不再典型，当然离子半径比的讨论也就失去了基础和意义。

在离子晶体中，如果阴、阳离子间的极化作用很弱，则其化学键仍属于离子键。如果离子之间相互极化作用很强，阴离子的电子云会向阳离子方向移动，同时阳离子的电子云也会发生变形，造成阴、阳离子的电子云在离子之间重叠，键的共价性增强，离子间的距离将进一步缩短。离子对尤其是分子的出现使得原本无方向性的化学键变成了有方向性的结合，也就是说，一个离子不再等同地吸引各个方向上的带有异号电荷的离子，而是对于某个带有异号电荷的离子更加靠近。

离子间距离的缩短，离子对尤其是分子的出现，使得离子周围的空间很难再

容得下原有的那些带有异号电荷的离子，也就是说，离子极化作用将导致化合物配位数降低。

立方晶系 AB 型离子化合物的三种常见晶型为 CsCl 型、NaCl 型和 ZnS 型，配位数分别为 8，6 和 4，配位数减小的顺序就是 CsCl，NaCl，ZnS 的离子极化效果增强的顺序。

再考察卤化银和卤化亚铜：

AgF 中虽是离子键，半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ 也大于 0.732，但由于有一定的离子极化作用，所以 AgF 晶体结构不是 CsCl 型，而是 NaCl 型。AgI 的半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ 大于 0.414，但由于有很强的离子极化作用，其晶体结构是 ZnS 型。同样，CuCl 的半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ 也大于 0.414，应属于 NaCl 型，但因为离子极化作用，实际晶体结构均是 ZnS 型。

实际上，典型的离子型化合物很少，绝大部分化合物介于离子型和共价型之间。

2. 对化合物物理性质的影响

（1）化合物的颜色

影响化合物颜色的因素很多，其中离子极化作用是重要的影响因素之一。一般情况下，如果组成化合物的两种离子都是无色的，这种化合物也无色，如 NaCl，KNO_3 等。如果其中一种离子是无色的，另一种离子有颜色，则这种离子的颜色就是该化合物的颜色，如 CrO_4^{2-} 呈黄色导致 K_2CrO_4 呈黄色。但比较 Ag_2CrO_4 和 K_2CrO_4 时发现，Ag_2CrO_4 呈红色而不是黄色。这是因为极化作用导致电子从阴离子向阳离子的迁移变得容易了，吸收的光的能量发生变化，从而物质的颜色发生变化。再比较一下 AgI 和 KI，AgI 是黄色而不是无色。这显然与 Ag^+ 具有较强的极化作用有关，因为极化作用导致 AgI 吸收部分可见光，从而呈现颜色。关于化合物的这种显色机理，在第 11 章配位化学基础中还要进一步讨论。总之，极化作用越强，对化合物的颜色影响越大，所以 AgCl，AgBr 和 AgI 随相互极化作用的增强而颜色由白色到淡黄色再到黄色。

（2）化合物的熔点和沸点

离子极化作用的结果，使离子键向共价键过渡，引起晶格能降低，导致化合物的熔点和沸点降低。例如 AgCl 和 NaCl，两者晶型相同，但 Ag^+ 的极化能力大于 Na^+，导致键型不同，所以 AgCl 的熔点是 455 ℃，而 NaCl 的熔点是 800.7 ℃。又如 $HgCl_2$，Hg^{2+} 是 18 电子构型，极化能力强，又有较大的变形性，Cl^- 也具有一

定的变形性，离子的相互极化作用使 $HgCl_2$ 的化学键有显著的共价性，因此 $HgCl_2$ 的熔点为 276 ℃，沸点为 304 ℃，都较低。

(3) 化合物的溶解度

化合物的溶解性与晶格能、水合能、键能等许多因素有关，一般离子化合物易溶于水。离子极化作用的结果使离子键向共价键过渡，导致化合物在水中的溶解度降低。例如，在银的卤化物中，由于 F^- 半径很小，不易发生变形，所以 AgF 是离子化合物，它可溶于水。而对于 AgCl，AgBr 和 AgI，随着 Cl^-，Br^- 和 I^- 的半径依次增大，变形性也随之增大。Ag^+ 的极化能力很强，所以这 3 种化合物都具有较大的共价性。AgCl，AgBr 和 AgI 的共价程度依次增大，故溶解度依次减小。

3. 对化合物热稳定性的影响

(1) 二元化合物的热稳定性

若将某一化合物加热时，由于外层电子振动的加剧，致使电子云强烈地偏向阳离子一方，若阴离子变形性足够大，则阴离子的一个或几个电子可以克服阳离子外层电子的斥力而进入阳离子的原子轨道并为它所有，于是该化合物发生分解。例如，铜的卤化物的热分解反应为

$$2CuX_2 \xlongequal{\triangle} 2CuX + X_2\uparrow$$

相互极化作用越大，分解温度就越低，见如下数据：

化合物	CuF_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	CuI_2
分解温度/℃	950	500	490	不存在

(2) 含氧酸及其盐的热稳定性

H^+ 的反极化作用导致 HNO_3 分子中 O—N 键结合力减弱，所以硝酸在较低的温度下会分解并生成 NO_2。Li^+ 的极化能力弱于 H^+，但强于 Na^+，故有如下稳定性顺序：

$$HNO_3 < LiNO_3 < NaNO_3$$

一般性的结论是，含氧酸盐比含氧酸稳定，如 H_2SO_3，$H_2S_2O_3$ 等得不到纯品，但其盐是比较稳定的。

如果含氧酸盐的阳离子相同，则化合物的稳定性取决于中心原子的极化能力，或说中心原子抵抗阳离子反极化作用的能力。如硝酸的稳定性远高于亚硝酸的稳定性，许多硝酸盐的稳定性远高于亚硝酸盐的稳定性。$AgNO_3$ 在 444 ℃分解，$AgNO_2$ 在 140 ℃分解，其原因就是 N(Ⅴ)的极化能力比 N(Ⅲ)的极化能力强，或者说抵抗 Ag^+，H^+ 等阳离子的反极化作用的能力强。所以高价含氧酸及

其盐比相关低价含氧酸及其盐稳定。

离子极化学说在无机化学的许多方面都有应用，它是离子键理论的重要补充。但该学说也存在很大的局限性，如离子的极化能力和变形性没有明确的标度，没有考虑 d，f 电子数和介质的影响等，因此在应用时会遇到许多例外甚至矛盾的现象。离子极化概念一般只适用于对同系列化合物作定性的比较。

7.4　金属晶体和金属键

元素周期表中大约有 80% 的元素为金属元素，除汞之外的其他金属在常温常压下都是晶体。金属离子或原子之间以金属键结合成的晶体称为金属晶体。在金属晶体中，金属离子或原子以紧密堆积形式存在。紧密堆积结构将使得金属的原子轨道具有最大程度的重叠，形成金属键，故紧密堆积是稳定的结构。

金属和许多合金显示出离子化合物和共价化合物所不具备的某些特征，如具有金属光泽、优良的导电导热性、延展性等。金属的特性是由金属内部结合力的特殊性决定的。由于金属键的强度差别很大，所以有的金属很软、熔点很低，如钠和钾；而有的金属很硬、熔点很高，如铬和钨。

7.4.1　金属键的改性共价键理论

与非金属原子相比，金属原子的半径比较大，核对价层电子的吸引力比较弱。这些价层电子很容易从金属原子上脱离，脱离下来的这些电子能在整个金属晶体中自由流动，被称为自由电子或离域电子。在金属晶体中，自由电子汇集形成"电子的海洋"，失去电子的金属离子浸在自由电子的海洋中。金属中的自由电子把金属阳离子吸引并约束在一起，这就是金属键的实质。金属键无方向性和饱和性，也无固定的键能。金属键的强弱和自由电子的多少有关，也和离子电荷、半径、电子层结构等复杂的因素有关。

金属离子通过吸引自由电子联系在一起，形成金属晶体。在金属晶体中，由于自由电子的存在和金属的紧密堆积结构，使金属具有共同的性质，如具有金属光泽、较大的密度、导电性和导热性等。

金属晶体对辐射能有良好的反射性能，金属中自由电子可以吸收波长范围极广的光，并重新反射出来，所以金属晶体不透明，且有金属光泽。

在外加电场的作用下，自由电子可以定向移动，形成电流，故有导电性。受热时通过自由电子的碰撞及其与金属离子之间的碰撞，传递能量，所以金属也是热的良导体。

当金属晶体受外力发生形变时，金属紧密堆积结构保证了原子层滑动而金属键不被破坏，故金属有很好的延展性。这与离子晶体的情况正好相反，通过图 7-14 和图 7-9 的对比可以很好地说明问题。

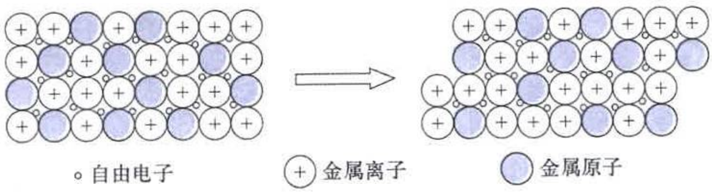


图 7-14 金属键不被形变破坏

7.4.2 金属键的能带理论

金属键的量子力学模型称为能带理论，它是在分子轨道理论的基础上发展起来的现代金属键理论。

根据分子轨道理论，两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道，一个成键轨道和一个反键轨道。例如，锂原子的电子构型为 $1s^2 2s^1$，高温时形成气态双原子分子 Li_2，其电子排布式为 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$。其分子轨道图如图 7-15 所示，$Li_2$ 的两个价层电子填入成键轨道 σ_{2s}，能量较高的反键轨道 σ_{2s}^* 上没有电子。

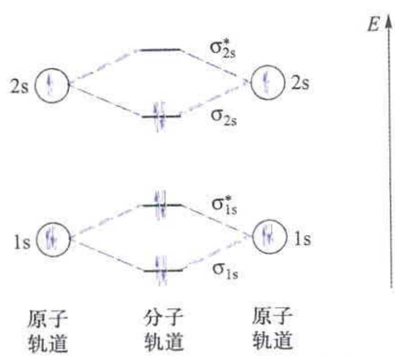


图 7-15 Li_2 分子轨道能级图

在金属晶体锂中如果有 n 个 Li 原子，它们各自的 1s 原子轨道将组成 n 个 σ 分子轨道。由于这些分子轨道之间的能量差别很小，实际上，它们的能级连成一片，而成为一个能带（energy band）。由于每一能级上已有两个电子，全部能级都被电子占满，因此所形成的能带叫满带。

Li 原子中的 n 个 2s 分子轨道也组成能带，这个能带中能量较低的半数能级已被电子充满，另一半能量较高的能级中没有电子，是空的。由 2s 轨道所组成的这种半充满的能带称为导带。在外电场的作用下，导带中的电子受激后可以从低能级跃迁到高能级，从而产生电流，这是金属具有导电性的原因。

从满带顶到导带底的能量间隔，称为禁带。这个间隔一般较大，电子难以逾越。Li 原子轨道组成的金属能带如图 7-16 所示。

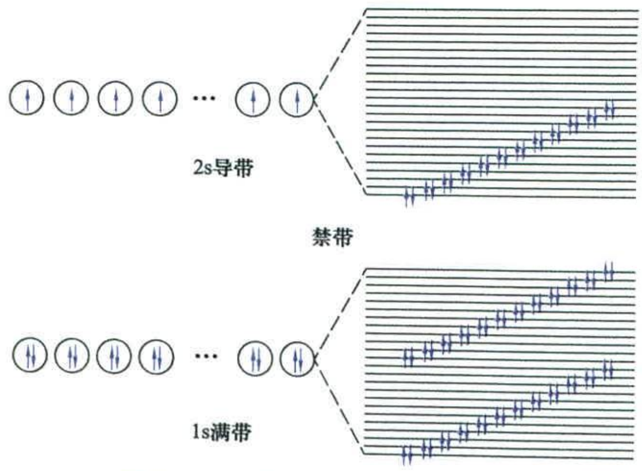


图 7-16　Li 原子轨道组成的金属能带

金属中相邻的能带有时可以互相重叠，如铍原子的电子构型为 $1s^22s^2$，它的 2s 能带是满带，似乎金属铍不应该是导体。但是铍的 2s 能带和空的 2p 能带能量接近，由于原子间的相互作用，2s 能带和 2p 能带之间不仅没有禁带，而且能发生部分重叠。同时，由于 2p 能带是空的，所以 2s 能带的电子很容易跃迁到空的 2p 能带上，整体上相当于一个导带，如图 7-17 所示。同样，镁的电子构型是 $1s^22s^22p^63s^2$，与铍相似，它的 3s 能带和 3p 能带也能发生重叠，镁也是良好的导体。

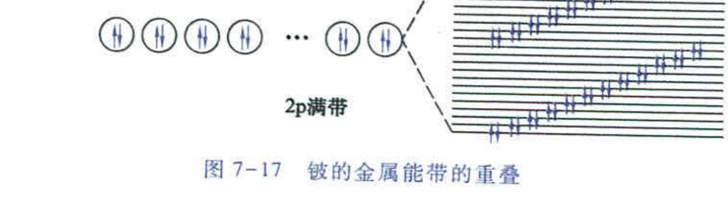


图 7-17　铍的金属能带的重叠

从能带理论观点，一般固体都具有能带结构。根据能带结构中禁带的宽度和能带中电子填充的情况可以决定固体材料是导体、半导体或是绝缘体。一般金属导体的价层电子能带是半满的导带，如 Li，Na 等，或价层电子能带既有满带，又有空带，如 Be 和 Mg，而且空带与满带之间发生部分重叠，当外电场存在

时,价层电子可以跃迁到邻近的空轨道上,因此能导电。绝缘体中的价层电子所处的能带都是满带,满带与相邻空带之间存在禁带,禁带宽度大于 5 eV,电子不能越过禁带跃迁到上面的能带,因此不能导电,如金刚石等。半导体的价层电子也处于满带,但与邻近空带间的禁带宽度较小,一般小于 3 eV,高温时电子可以越过禁带而导电,但常温下不导电,如 Si,Ge 等。

7.4.3 金属晶体的紧密堆积结构

由于金属键没有方向性和饱和性,因此金属晶体的结构要求金属原子或金属阳离子以紧密堆积形式存在。紧密堆积结构会使金属的原子轨道具有最大程度的重叠,所以紧密堆积是金属晶体最稳定的结构。

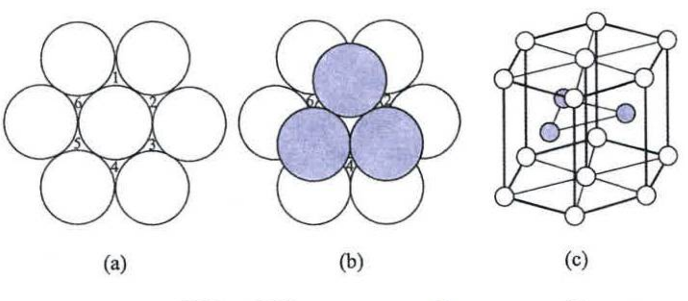
金属紧密堆积结构可以看成是等径球状的刚性金属原子一个挨一个地紧密堆积在一起形成的。在金属晶体中最常见的紧密堆积方式有 3 种——六方最密堆积、立方最密堆积和体心立方密堆积。

1. 六方最密堆积结构

在同一层中,最紧密的堆积方式是一个球与周围 6 个球相切。于是在中心球周围形成 6 个空隙的凹位,将其视为第一层,即用白色球表示的 A 层,见图 7-18(a)。

对第一层来说,第二层最紧密的堆积方式是将球对准 1,3,5 空隙凹位(或 2,4,6 空隙凹位),见图 7-18(b)。用浅蓝色球表示的该层称为 B 层。

需要注意的是第三层,对第一、第二层来说,第三层可以有两种最紧密的堆积方式。



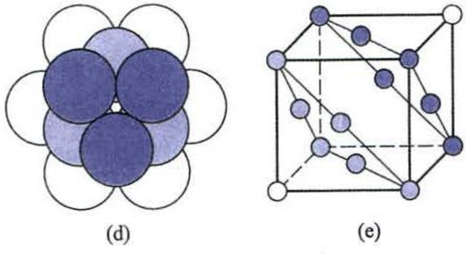


图 7-18 两种最密堆积结构示意图

第一种是将球对准第一层球，即第三层又是 A 层。于是每两层形成一个周期，为 AB AB AB 堆积方式，堆积出六棱柱形结构单元，见图 7-18(c)，这种堆积方式称为六方最密堆积。

图 7-19(a)为六方最密堆积的主视图。从 A 层的中心球考察配位数，同层有 6 个球与其相切，上下两个 B 层各有 3 个球与其相切，故六方最密堆积中配位数为 12。经计算可知，在晶体中，球占据全部体积的 74.05%，其余为晶体空缺。

属于六方最密堆积的金属有 Sc，Y，La，Ti，Zr，Hf，Zn，Cd，Be，Mg 等。

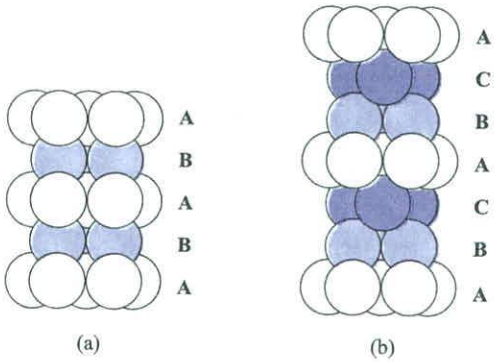


图 7-19 两种最密堆积结构的主视图

2. 立方最密堆积结构

第三层的另一种的排列方式，是将球对准第一层的 2，4，6 空隙凹位，见图 7-18(d)中深蓝色的球。这一层显然不同于 B 层，与中心有球的 A 层也不相同，第三层称为 C 层。第四层再按 A 层排列，形成 ABC ABC ABC 3 层一个周期的堆积，堆积出各面中心均有球的正六面体结构单元，见图 7-18(e)，这种堆积方式称为立方最密堆积。

图 7-19(b)为立方最密堆积的主视图。从 A 层的中心球考察配位数，可知与六方最密堆积结构的配位数一样，也是 12。虽然堆积方式与六方最密堆积不同，但球也占据全部体积的 74.05%。

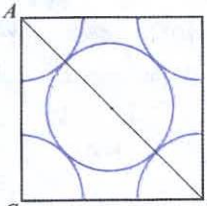
属于立方最密堆积的金属有 Ca，Sr，Cu，Ag，Au，Ni，Pd，Pt，Al，Pb 等。

例 7-2 金属 Pb 属于立方最密堆积，已知 Pb 的原子半径 r 为 175 pm，相对原子质量为 207.2，试计算：

(1) 晶胞边长；

(2) 每立方厘米 Pb 的质量。

解：(1) 设金属 Pb 的晶胞边长 a，原子半径为 r，如右图所示，面心立方晶胞每个面上沿对角线 AB 排列的 3 个 Pb 原子依次相切，所以 $AB=4r$。



又 $AC=a$，$AB=\sqrt{2}a$，故晶胞的边长为

$$a=\frac{4r}{\sqrt{2}}=\frac{175\ \text{pm}\times 4}{\sqrt{2}}=495\ \text{pm}$$

(2) 由 $a=495$ pm，即 $a=495\times10^{-10}$ cm，故晶胞体积为

$$V=a^3=(495\times10^{-10}\ \text{cm})^3=1.21\times10^{-22}\ \text{cm}^3$$

面心立方晶胞中有 4 个 Pb 原子，相当于金属 Pb 的物质的量为

$$n=\frac{4}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}=\frac{4}{6.02\times10^{23}}\ \text{mol}$$

Pb 的摩尔质量 $M=207.2\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，所以晶胞质量为 $\dfrac{207.2\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times4}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}$。

除以晶胞体积：

$$\frac{\dfrac{207.2\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times4}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}}{1.21\times10^{-22}\ \text{cm}^3}=11.4\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

故每立方厘米 Pb 的质量为 11.4 g。

3. 体心立方密堆积结构

六方最密堆积和立方最密堆积的空间利用率均为 74.05%，属于最紧密堆积。除此之外，还有一种空间利用率稍低的堆积方式——体心立方密堆积。立方体的 8 个顶点上的球互不相切，但都与立方体中心位置的球相切，见图 7-20。体心立方密堆积的配位数为 8，经计算可知，球占据全部体积的 68.02%，因此它不是最密堆积方式，被称为密堆积方式。

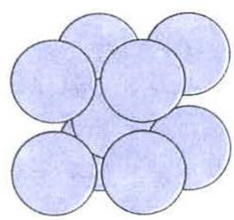


图 7-20 体心立方密堆积结构示意图

属于体心立方密堆积的金属有 Li，Na，K，Rb，Cs，V，Nb，Ta，Cr，Mo，W，Fe 等。

7.5 原子晶体和混合晶体

7.5.1 原子晶体

原子之间以共价键结合成的晶体称为原子晶体。在原子晶体中，组成晶胞的粒子是原子，原子间通过共价键相连，所以原子晶体又称为共价晶体。在原子

晶体中，不存在独立的小分子，而只能把整个晶体看成是一个大分子，没有确定的相对分子质量。由于共价键具有方向性和饱和性，所以原子晶体的配位数不高。在自然界中，金刚石、硅、硼、碳化硅（SiC）、二氧化硅（SiO_2）、氮化硼（BN）等都是典型的原子晶体。在金刚石晶体中，每个碳原子在成键时都经过 sp^3 等性杂化，每个碳原子都处于与它直接相连的 4 个碳原子所构成的正四面体中心，形成如图 7-21 所示的结构，配位数为 4。由于原子晶体中原子之间以共价键相连，所以原子晶体表现出具有较高的熔点和较大的硬度，如金刚石硬度最大，熔点为 4440 ℃。这类晶体一般不导电，是热的不良导体，在常见的溶剂中不溶解，延展性差。但是硅、碳化硅等具有半导体性质，可以有条件地导电。

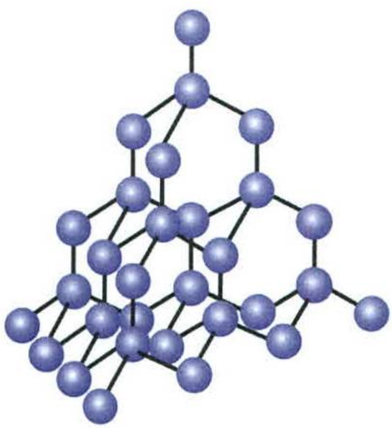


图 7-21 金刚石的结构

7.5.2 混合晶体

除了分子晶体、离子晶体、金属晶体和原子晶体 4 种基本类型的晶体之外，还有一些固体单质和化合物是由共价键和其他结合方式形成的过渡型晶体，称为混合晶体。

在天然硅酸盐如石棉中，存在具有链状结构的多硅酸根，它的链是由硅氧四面体共用顶角的氧原子相连接构成的，如图 7-22 所示，其化学式为 $(SiO_3)_n^{2n-}$。这些硅酸根阴离子是由无数硅原子和氧原子通过共价键组成的长链，链与链之间存在金属阳离子如 Na^+，Ca^{2+} 等将其约束在一起形成晶体。由于带负电荷的长链与金属阳离子之间的静电引力比链内的共价键弱，因此沿平行于链的方向用力，晶体容易开裂。

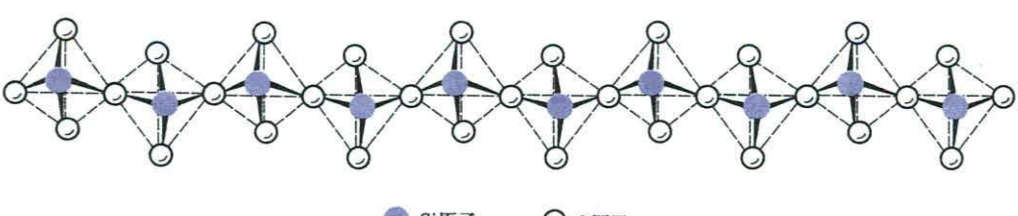


图 7-22 硅酸盐负离子 $(SiO_3)_n^{2n-}$ 的链状结构

除了链状结构的晶体，层状结构的晶体也属于混合晶体，如石墨。在石墨中，每个碳原子通过 3 个 sp^2 杂化轨道，分别与相邻的 3 个碳原子形成 3 个σ 键，构成一个正六边形的平面层，在层中每个碳原子还有一个垂直于六边形平面的未参与杂化的 2p 轨道，这些互相平行的 p 轨道可以相互重叠形成一个离域大 π 键。因此，电子可以沿着平面层方向移动，使石墨具有良好的导电性、传热性，并具有光泽。由于石墨晶体层与层之间的结合力很弱，与分子间力相近，所以容易滑动，工业上常用作润滑剂。石墨的层状结构如图 7-23 所示。

有关石墨烯和石墨炔的介绍，读者可查阅本章“拓展学习资源”。

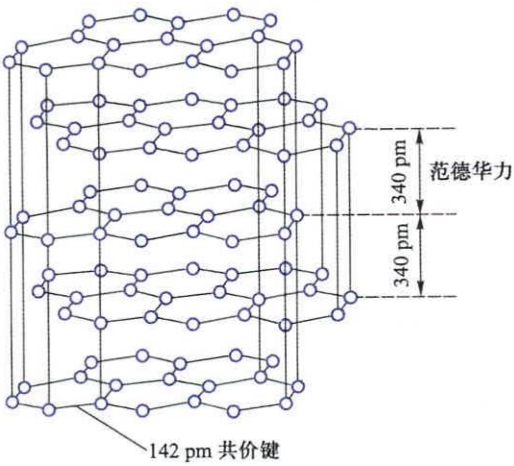


图 7-23 石墨的层状结构

7.5.3 四种基本类型晶体比较

本章讨论了分子晶体、离子晶体、金属晶体和原子晶体 4 种基本类型的晶体结构，不同结构的晶体具有不同的物理性质，这 4 种基本类型晶体结构及其性质特征列于表 7-5。

表 7-5 4 种基本类型晶体结构及其性质特征

	分子晶体	离子晶体	金属晶体	原子晶体
构成晶体的粒子	极性或非极性分子	阳离子和阴离子	金属原子或离子	原子
粒子间作用力	分子间力	离子键	金属键	共价键
典型实例	HCl，H_2O	NaCl	金属和合金	金刚石

续表

	分子晶体	离子晶体	金属晶体	原子晶体
硬度	软	略硬而脆	多数较硬	高硬度
熔点	低	较高	一般较高	高
挥发性	高挥发	低挥发	不挥发	不挥发
溶解性	遵守相似相溶规则	易溶于极性溶剂	不溶于一般溶剂	不溶于一般溶剂
导热性	不好	不好	好	不好
导电性	绝缘体	固体不导电，熔化状态或水溶液导电	良好导体	绝缘体
机械加工性	不良	不良	良好	不良

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 科学家简介——德拜 ▶ 科学家简介——科塞尔 ▶ 配位数为 4 的离子晶体处于介稳状态时阳离子和阴离子的半径比为 0.225 ▶ 石墨烯和石墨炔 ▶ X 射线衍射法的结构解析 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容

总结与思考题

7-1 分子间的范德华力有哪几种？其作用力的性质和存在范围各有什么相同点和不同点？

7-2 总结氢键的形成条件、氢键的特点，以及氢键的形成对化合物熔点和沸点的影响。

7-3 总结离子键的特点和离子化合物的特点。

7-4 简述离子极化理论的主要内容，举例说明离子极化对化合物结构与性质的影响。

7-5 简述金属键的改性共价键理论的主要内容。

7-6 简述金属键的能带理论的主要内容。

7-7 金属晶体的密堆积结构主要有哪几种？分别描述它们的特点。

7-8 总结原子晶体的特点。举例说明什么是混合晶体。

习题

7-1 下列分子中哪些是极性分子？哪些是非极性分子？

(1) CO_2； (2) SO_2； (3) NO_2； (4) $CHCl_3$；

(5) NCl_3； (6) SO_3； (7) $COCl_2$； (8) BCl_3。

7-2 NF_3 的偶极矩远小于 NH_3 的偶极矩，但前者的电负性差远大于后者的。如何解释这一矛盾现象？

7-3 根据电负性的大小，比较下列各组化合物中键的极性大小和分子的偶极矩大小。

(1) HCl 和 HI； (2) H_2O 和 OF_2； (3) PF_5 和 IF_5； (4) $SiCl_4$ 和 PCl_3。

7-4 判断下列各组分子之间存在什么形式的分子间作用力。

(1) 苯和 CCl_4； (2) 氨和水； (3) CO_2 气体；

(4) HBr 气体； (5) 甲醇和水。

7-5 下列化合物中哪些存在氢键？是分子内氢键还是分子间氢键？

(1) C_6H_6； (2) NH_3； (3) C_2H_6； (4) 邻羟基苯甲醛；

(5) 间硝基苯甲醛； (6) 对硝基苯甲醛； (7) 固体硼酸。

7-6 解释下列稀有气体的熔点、沸点数据的规律。

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
熔点/K	1	24	84	116	161	202
沸点/K	4	27	87	120	165	211

7-7 解释下列实验事实。

(1) 二甲醚（$H_3C—O—CH_3$）的沸点远低于其同分异构体乙醇（CH_3CH_2OH）；

(2) HF(s) 的熔点比 HI(s) 的熔点低，但是 HF(l) 的沸点比 HI(l) 的沸点高；

(3) $AgNO_3$ 的热分解温度高于 $Cu(NO_3)_2$；

(4) NaCl 的熔点为 808 ℃，而 $AlCl_3$ 在 183 ℃ 就升华了；

(5) 由不同种元素的原子构成的 PCl_5 分子为非极性分子，而由同种元素的原子构成的 O_3 分子却是极性分子。

7-8 根据下列已知数据，由玻恩-哈伯循环计算氯化钡的 $\Delta_f H_m^\ominus$。

氯分子的解离能 242.6 $kJ \cdot mol^{-1}$

钡的原子化热 177.8 $kJ \cdot mol^{-1}$

钡的第一电离能 520.9 $kJ \cdot mol^{-1}$

钡的第二电离能　　962.3 kJ·mol^{-1}

氯的电子亲和能　　348.6 kJ·mol^{-1}

氯化钡的晶格能　　2026.7 kJ·mol^{-1}

7-9　根据下列已知数据，由玻恩-哈伯循环计算 Al_2O_3 的晶格能。

	$\Delta_f H_m^\ominus(Al_2O_3, s) = -1676\ kJ\cdot mol^{-1}$
$Al(s) = Al(g)$	$\Delta H = 326.4\ kJ\cdot mol^{-1}$
$Al(g) = Al^+(g) + e^-$	$I_1 = 578\ kJ\cdot mol^{-1}$
$Al^+(g) = Al^{2+}(g) + e^-$	$I_2 = 1817\ kJ\cdot mol^{-1}$
$Al^{2+}(g) = Al^{3+}(g) + e^-$	$I_3 = 2745\ kJ\cdot mol^{-1}$
$O_2(g) = 2O(g)$	$E = 498\ kJ\cdot mol^{-1}$
$O(g) + e^- = O^-(g)$	$E_1 = 141\ kJ\cdot mol^{-1}$
$O^-(g) + e^- = O^{2-}(g)$	$E_2 = -780\ kJ\cdot mol^{-1}$

7-10　试解释下列各组化合物熔点的高低关系。

(1) $NaCl > NaBr$；　　(2) $CaO > KCl$；

(3) $MgO > Al_2O_3$；　　(4) $ZnI_2 > CdI_2$。

7-11　比较下列各种离子半径的大小，并说明原因。

(1) F^-, O^{2-}, S^{2-}；　　(2) Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}。

7-12　试用离子极化理论解释 AgF 易溶于水，而 AgCl, AgBr, AgI 难溶于水，且由 AgF 到 AgBr 再到 AgI 溶解度依次减小。

7-13　试用离子极化理论解释下列各组化合物热分解温度的高低关系。

(1) $CaSO_4 > CdSO_4$；　　(2) $MnSO_4 > Mn_2(SO_4)_3$；

(3) $SrSO_4 > MgSO_4$；　　(4) $Na_2SO_4 > MgSO_4$；

(5) $HNO_3 > HNO_2$；　　(6) $Na_2CO_3 > NaHCO_3$。

7-14　试证明在立方晶系 AB 型离子晶体配位数为 4 和配位数为 8 的介稳状态中，$\frac{r_+}{r_-}$ 分别为 0.225 和 0.732。

7-15　LiBr 属于 NaCl 型晶体结构，密度为 3.464 g·cm^{-3}，计算 Li^+ 和 Br^- 之间的距离。

7-16　X 射线衍射实验测得金属银的面心立方晶胞的边长为 408.6 pm，每立方厘米银的质量为 10.5 g，已知 Ag 的相对原子质量为 107.87，试据此计算阿伏加德罗常数。

7-17　试计算金属立方最密堆积和体心立方密堆积的空间利用率。

第 7 章习题参考答案

8 酸碱解离平衡

目　录

8.1　弱酸和弱碱的解离平衡 ………… 269
8.1.1　一元弱酸、弱碱的解离平衡 ………… 269
1. 解离平衡常数 ………… 269
2. 解离度 ………… 271
3. 同离子效应 ………… 273
8.1.2　水的解离平衡和溶液的 pH ………… 274
1. 水的离子积常数 ………… 274
2. 溶液的 pH ………… 274
3. 酸碱指示剂 ………… 275
8.1.3　多元弱酸的解离平衡 ………… 276
8.1.4　缓冲溶液 ………… 280
8.2　盐的水解 ………… 283
8.2.1　水解平衡常数 ………… 283
1. 弱酸强碱盐 ………… 284
2. 强酸弱碱盐 ………… 285
3. 弱酸弱碱盐 ………… 285
8.2.2　水解度和水解平衡的计算 ………… 286
1. 单水解过程的计算 ………… 286
2. 双水解过程的计算 ………… 289
8.3　电解质溶液理论和酸碱理论的发展 ………… 291
8.3.1　强电解质溶液理论 ………… 291
1. 离子强度 ………… 291
2. 活度 ………… 292
3. 盐效应 ………… 293
8.3.2　酸碱质子理论 ………… 294
1. 酸碱定义 ………… 294
2. 酸碱的强弱及反应的方向 ………… 295

8.3.3　酸碱溶剂体系理论 …… 297
8.3.4　酸碱电子理论 …… 298
拓展学习资源 …… 300
总结与思考题 …… 300
习题 …… 301

第 8 章

酸碱解离平衡

人们对于酸碱的认识经历了由浅入深、由表及里、由现象到本质的过程。最初人们把有酸味、可以使石蕊溶液变红的一类物质称为酸；而把有涩味、可以使石蕊溶液变蓝的一类物质称为碱。人们曾意识到许多酸中含有氧元素，随着无氧酸的发现，则进一步认识到酸中一定含有氢元素。19 世纪末，瑞典人阿仑尼乌斯提出了电离学说，重新定义了酸碱——在水中解离时所生成的阳离子全部是 H^+ 的化合物叫做酸；解离时所生成的阴离子全部是 OH^- 的化合物叫做碱。阿仑尼乌斯的电离理论使人们对于酸碱的认识上升到理性阶段。

电离学说的提出主要依据两方面的实验现象。质量摩尔浓度为 0.2 $mol \cdot kg^{-1}$ 的葡萄糖水溶液，其凝固点降低值 ΔT_f 约为 0.372 K；质量摩尔浓度同样为0.2 $mol \cdot kg^{-1}$ 的 KCl 溶液，其凝固点降低值 ΔT_f 却约为 0.673 K。在第 1 章 1.2.3 小节中讨论过稀溶液的依数性，结论是这些性质只与溶液中溶质粒子的数量相关。上述实验现象能说明 KCl 在水溶液中发生解离，溶液中实际存在的粒子数远大于相同浓度的葡萄糖水溶液。KCl 溶液的导电性说明解离后产生的粒子是 K^+ 和 Cl^-，而不是 K 原子和 Cl 原子。

阿仑尼乌斯认为电解质在水溶液中是解离的，但这种解离都是不完全的，有解离平衡存在。这种观点对于弱电解质，如醋酸、氨水等弱酸弱碱是完全正确的。但认为 KCl 等强电解质，在水溶液中的解离也是不完全的，也有解离平衡存在，则表现出了该理论的局限性。现代结构理论和测试方法都证明，像 KCl 这类强电解质在水溶液中是完全解离的。

8.1 弱酸和弱碱的解离平衡①

8.1.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡

1. 解离平衡常数

作为弱电解质的弱酸和弱碱在水溶液中只有一部分分子发生解离，存在着

① 本书讨论的弱酸、弱碱包括一些中强酸、中强碱。

未解离的分子与解离出的离子之间的平衡，如醋酸 CH_3COOH（经常简写为 HAc）溶液中存在着平衡：

$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$$

或写为

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^- \tag{8-1}$$

式(8-1)的平衡常数表达式可写成

$$K_a^\ominus = \frac{c(H^+)c(Ac^-)}{c(HAc)} \tag{8-2}$$ [1]

式中 $K_a^\ominus$ 是酸式解离平衡常数。平衡时 HAc 部分解离，生成等物质的量的 H^+ 和 Ac^-。用 c_0 表示 HAc 溶液的起始浓度，用 $c(H^+)$，$c(Ac^-)$ 和 $c(HAc)$ 分别表示 H^+，Ac^- 和 HAc 的平衡浓度，则有 $c(H^+)=c(Ac^-)$，$c(HAc)=c_0-c(H^+)$。

将各平衡浓度代入式(8-2)，得

$$K_a^\ominus = \frac{[c(H^+)]^2}{c_0-c(H^+)} \tag{8-3}$$

根据式(8-3)，解一元二次方程，可以在已知弱酸的起始浓度 c_0 和解离平衡常数 $K_a^\ominus$ 的前提下，求出溶液的 $c(H^+)$。

在第4章4.1.2小节中曾提到，平衡常数的大小可以说明反应进行的程度。当解离平衡常数 $K_a^\ominus$ 很小时，酸的解离程度较小，若同时酸的起始浓度 c_0 又较大，则会有 $c_0 \gg c(H^+)$，于是式(8-3)可简化成

$$K_a^\ominus = \frac{[c(H^+)]^2}{c_0} \tag{8-4}$$

这时溶液的 $c(H^+)$ 可以用近似公式

$$c(H^+) = \sqrt{K_a^\ominus c_0} \tag{8-5}$$

求得。一般来说，当 $c_0 > 400K_a^\ominus$ 时，即可用式(8-5)求得一元弱酸的 $c(H^+)$。

作为弱电解质的弱碱，如氨水($NH_3 \cdot H_2O$)也发生部分解离，存在着未解离的分子与解离出的离子之间的平衡：

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \tag{8-6}$$

式(8-6)的平衡常数用 $K_b^\ominus$ 表示，有

---

① 式(8-2)中的 $K_a^\ominus$ 是标准平衡常数，其表达式中的各种浓度应该是相对浓度。这里为了书写简便，省略除以 $c^\ominus$ 的写法。在本章及后面一些章节中，均有这种情况，必须提醒读者注意。

$$K_b^\ominus = \frac{[c(OH^-)]^2}{c_0 - c(OH^-)} \tag{8-7}$$

式中 $K_b^\ominus$ 是碱式解离平衡常数，c_0 是弱碱的起始浓度，$c(OH^-)$ 表示平衡时体系中 OH^- 的浓度。与一元弱酸的情形相同，当 $c_0>400K_b^\ominus$ 时，也近似有

$$c(OH^-) = \sqrt{K_b^\ominus c_0} \tag{8-8}$$

$K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 都是平衡常数，表示弱酸、弱碱解离出离子的趋势的大小，K 值越大表示解离的趋势越大。一般把 $K_a^\ominus$ 小于 10^{-2} 的酸称为弱酸；碱也可以按 $K_b^\ominus$ 值的大小分类。现将 298 K 时某些一元弱酸、弱碱的解离平衡常数列于表 8-1 中，以便对酸碱的强弱有初步的认识。更多弱酸、弱碱的解离平衡常数可参考本书附录 11。

表 8-1 某些一元弱酸、弱碱的解离平衡常数(298 K)

一元弱酸	$K_a^\ominus$	一元弱碱	$K_b^\ominus$
HCN	6.2×10^{-10}	NH_3	1.8×10^{-5}
HClO	2.9×10^{-8}	CH_3NH_2	4.2×10^{-4}
HF	6.3×10^{-4}	$(CH_3)_2NH$	5.9×10^{-4}
HNO_2	7.2×10^{-4}	$CH_3CH_2NH_2$	4.3×10^{-4}
HCOOH	1.8×10^{-4}	$C_6H_5NH_2$	4.0×10^{-10}
CH_3COOH	1.8×10^{-5}	C_5H_5N	1.5×10^{-9}

$K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 既然是平衡常数，当然受温度影响。但由于弱电解质解离过程的热效应不大，所以温度变化对 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 值影响较小。

2. 解离度

弱酸、弱碱在溶液中解离的程度可以用解离度 α 表示。如 HAc 的解离度 α 表示平衡时已解离 HAc 的浓度与 HAc 起始浓度之比：

$$\alpha = \frac{c(H^+)}{c_0} = \frac{\sqrt{K_a^\ominus c_0}}{c_0} = \sqrt{\frac{K_a^\ominus}{c_0}} \tag{8-9}$$

式中 $c(H^+)$ 可以表示已解离的 HAc 的浓度。解离度 α 经常用百分数表示。

同理，$NH_3\cdot H_2O$ 的解离度则为

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b^\ominus}{c_0}} \tag{8-10}$$

$K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 均不随浓度变化，但作为转化百分数的解离度 α 却随起始浓度 c_0 的变化而变化。从式(8-9)和式(8-10)可看出，起始浓度 c_0 越小，解离度 α 值越大。

例 8-1　(1) 计算 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$ HAc 溶液的 $c(H^+)$ 和解离度 α；

(2) 计算 1.0×10^{-3} $mol \cdot dm^{-3}$ $NH_3 \cdot H_2O$ 的 $c(OH^-)$ 和解离度 α。

已知 HAc 的 $K_a^\ominus = 1.8\times10^{-5}$，$NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b^\ominus = 1.8\times10^{-5}$。

解：(1)

	HAc $\rightleftharpoons$	Ac^- +	H^+
起始相对浓度	0.10	0	0
平衡相对浓度	$0.10-x$	x	x

其中 x 表示平衡时已解离的 HAc 的相对浓度。

所以
$$K_a^\ominus = \frac{x^2}{0.10-x}$$

由于
$$\frac{c_0}{K_a^\ominus} = \frac{0.10}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^3 > 400$$

即 $c_0 > 400K_a^\ominus$，有 $0.10-x \approx 0.10$，可以使用式(8-5)近似计算：

$$x = \sqrt{c_0 K_a^\ominus} = \sqrt{0.10\times1.8\times10^{-5}} = 1.34\times10^{-3}$$

故
$$c(H^+) = 1.34\times10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

解离度
$$\alpha = \frac{c(H^+)}{c_0} = \frac{1.34\times10^{-3}}{0.10} = 1.34\%$$

若不采用近似计算，则有

$$\frac{x^2}{0.10-x} = 1.8\times10^{-5}$$

解一元二次方程得 $x = 1.33\times10^{-3}$，即

$$c(H^+) = 1.33\times10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

解离度
$$\alpha = \frac{c(H^+)}{c_0} = \frac{1.33\times10^{-3}}{0.10} = 1.33\%$$

可见近似计算的误差很小。

(2)

	$NH_3 \cdot H_2O$ $\rightleftharpoons$	NH_4^+ +	OH^-
起始相对浓度	1.0×10^{-3}	0	0
平衡相对浓度	$1.0\times10^{-3}-y$	y	y

其中 y 表示平衡时已解离的 $NH_3 \cdot H_2O$ 的相对浓度。

由于
$$\frac{c_0}{K_b^\ominus} = \frac{1.0\times10^{-3}}{1.8\times10^{-5}} = 55.6 < 400$$

不能近似计算，将 $c_0 = 1.0\times10^{-3}$ 和 $K_b^\ominus = 1.8\times10^{-5}$ 代入其解离平衡常数表达式中，有

$$K_b^\ominus = \frac{y^2}{1.0\times10^{-3}-y} = 1.8\times10^{-5}$$

解一元二次方程得 $y = 1.25\times10^{-4}$

故 $c(OH^-) = 1.25\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$

解离度 $\alpha = \frac{c(OH^-)}{c_0} = \frac{1.25\times10^{-4}}{1.0\times10^{-3}} = 12.5\%$

若用近似计算:

$$y = \sqrt{c_0K_b^\ominus} = \sqrt{1.0\times10^{-3}\times1.8\times10^{-5}} = 1.34\times10^{-4}$$

$$\alpha = \frac{c(OH^-)}{c_0} = \frac{1.34\times10^{-4}}{1.0\times10^{-3}} = 13.4\%$$

可见近似计算误差较大。

3. 同离子效应

酸碱解离平衡是化学平衡的一种,当离子浓度改变时,旧的平衡就被破坏,在新的条件下又建立起新的平衡。

若在 HAc 溶液中加入一些 NaAc,NaAc 属于强电解质,在溶液中完全解离,于是溶液中 Ac^-浓度增加很多,使 HAc 的解离平衡左移,从而降低 HAc 的解离度。在 $NH_3\cdot H_2O$ 中加入 NH_4Cl 时的情况也与此类似,将使 $NH_3\cdot H_2O$ 的解离度降低。

例 8-2 如果在 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$ HAc 溶液中加入固体 NaAc,使 NaAc 的浓度达 0.20 $mol\cdot dm^{-3}$,求该溶液的 $c(H^+)$和解离度 α。已知 HAc 的 $K_a^\ominus = 1.8\times10^{-5}$。

解:

	HAc $\rightleftharpoons$	H^+ +	Ac^-
起始相对浓度	0.10	0	0
平衡相对浓度	$0.10-x$	x	$0.20+x$

其中 x 表示已解离的 HAc 的相对浓度。将各平衡相对浓度代入解离平衡常数表达式:

$$K_a^\ominus = \frac{x(0.20+x)}{0.10-x}$$

由于 $\frac{c_0}{K_a^\ominus} > 400$,加上引进 NaAc 导致的平衡左移,可近似有 $0.20+x \approx 0.20$ 和 $0.10-x \approx 0.10$。故解离平衡常数表达式变为

$$K_a^\ominus = \frac{0.20x}{0.10}$$

故 $x = \frac{0.10K_a^\ominus}{0.20} = \frac{0.10\times1.8\times10^{-5}}{0.20} = 9.0\times10^{-6}$

即 $c(H^+) = 9.0\times10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}$

解离度 $\alpha = \frac{c(H^+)}{c_0} = \frac{9.0\times10^{-6}}{0.10} = 0.009\%$

将这个结果与例 8-1 中(1)相比较,解离度 α 缩小至其 $\frac{1}{149}$。

例 8-2 的计算结果及其与例 8-1 中(1)的比较说明,在弱电解质的溶液中,加入与其具有共同离子的强电解质,使弱电解质的解离平衡左移,从而降低弱电解质的解离度。这种影响叫做同离子效应。

8.1.2 水的解离平衡和溶液的 pH

1. 水的离子积常数

水是一种很弱的电解质,解离度极小。

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

或简写为

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{8-11}$$

标准平衡常数表达式 $K^\ominus = c(H^+)c(OH^-)$,是离子浓度的乘积形式,称其为水的离子积常数,经常用 $K_w^\ominus$ 表示。常温下 $K_w^\ominus = 1.0\times10^{-14}$。

水的解离是吸热反应,故随温度的升高 $K_w^\ominus$ 将变大,但 $K_w^\ominus$ 随温度变化不明显,因此一般情况下认为 $K_w^\ominus = 1.0\times10^{-14}$。这些在中学化学课程中已经简单介绍过。$K_w^\ominus$ 既然是水的解离反应

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

的标准平衡常数,所以 $K_w^\ominus$ 与水的解离反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 有关系,就是说由 $K_w^\ominus$ 可求得上述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值。

在酸性溶液中,$c(H^+) > c(OH^-)$;在碱性溶液中,$c(OH^-) > c(H^+)$;在中性溶液中,$c(H^+) = c(OH^-)$。常温下,由于 $K_w^\ominus = 1.0\times10^{-14}$,故 $c(H^+) = 1.0\times10^{-7}\ mol\cdot dm^{-3}$时溶液是中性的,但非常温时由于 $K_w^\ominus$ 发生变化,不能把 $c(H^+) = 1.0\times10^{-7}\ mol\cdot dm^{-3}$作为体系中性的标志。

2. 溶液的 pH

pH 是用来表示溶液酸碱性的一种简便方法。p 代表一种运算,表示对于一种相对浓度或标准平衡常数取负对数。pH 是溶液中 H^+相对浓度的负对数,即

$$pH = -\lg[c(H^+)] \tag{8-12}$$

同样,pOH 的意义是

$$pOH = -\lg[c(OH^-)]$$

若用 $pK_w^\ominus$ 表示水的离子积的负对数,则因为 $K_w^\ominus = c(H^+)c(OH^-)$,故有

$$pK_w^\ominus = pH + pOH$$

常温下 $K_w^\ominus = 1.0\times10^{-14}$

故常温下有 $pH + pOH = 14$

这时的中性溶液中 pH = pOH = 7。

但当某温度下，$K_w^\ominus$ 不等于 1.0×10^{-14}，$pK_w^\ominus$ 不等于 14 时，中性溶液中 pH = pOH，但都不等于 7。

中性溶液的根本标志一定要认识清楚。但在一般情况下，提到 pH = 7 时，总是认为溶液是中性的，这是因为一般情况下认为 $K_w^\ominus = 1.0\times10^{-14}$。

3. 酸碱指示剂

中学的化学课程中，涉及过酚酞和甲基橙这类物质，它们在酸中和碱中显示不同的颜色。借助颜色的改变来指示溶液酸碱性的物质叫做酸碱指示剂。酸碱指示剂通常是一些结构复杂的有机弱酸或弱碱。常用 HIn 表示有机弱酸指示剂，例如甲基橙指示剂。甲基橙在水溶液中存在下列平衡：

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^- \tag{8-13}$$

酸分子 HIn 显红色，酸根离子 In^- 显黄色，当 $c(HIn)$ 和 $c(In^-)$ 相等时，溶液显橙色。

向橙色的溶液中加酸，$c(H^+)$ 增大，式(8-13)平衡左移，$c(HIn)$ 增大，到一定程度时，溶液显红色。向橙色溶液中加碱，$c(H^+)$ 减小，平衡右移，$c(In^-)$ 增大，到一定程度时，溶液显黄色。

式(8-13)的平衡常数表达式为

$$K_i^\ominus = \frac{c(H^+)c(In^-)}{c(HIn)}$$

可化成

$$\frac{c(In^-)}{c(HIn)} = \frac{K_i^\ominus}{c(H^+)} \tag{8-14}$$

式中 $K_i^\ominus$ 是指示剂的解离平衡常数。从式(8-14)看出，当 $c(H^+) = K_i^\ominus$，即 $pH = pK_i^\ominus$ 时，溶液中 $c(In^-) = c(HIn)$，这时溶液显 HIn 和 In^- 的混合颜色，如甲基橙的橙色。故将 $pH = pK_i^\ominus$ 称为指示剂的理论变色点。

对一般指示剂来说，当 $\dfrac{c(HIn)}{c(In^-)} \geqslant 10$ 时，才能明显地显示出 HIn 的颜色；而当 $\dfrac{c(In^-)}{c(HIn)} \geqslant 10$ 时，才能明显地显示出 In^- 的颜色。而这时有关系式

$$pH = pK_i^\ominus \pm 1 \tag{8-15}$$

这一 pH 区间是理论上计算出来的指示剂的变色范围。

但由于颜色之间互相掩盖的能力各不相同，因此各种指示剂的实际变色范围并不恰好在 $pK_i^{\ominus}\pm1$ 区间中。表 8-2 列出了几种常见的酸碱指示剂的变色范围及颜色。pH 小时的颜色称为指示剂的酸色，而 pH 大时的颜色称为指示剂的碱色。指示剂对酸碱越敏感越好，就是说指示剂的变色范围越窄越好。

用酸碱指示剂指示溶液的 pH，在化学实验和生产过程的分析检验中都有广泛的应用。

表 8-2 几种常见的酸碱指示剂的变色范围及颜色

指示剂	变色范围 pH	酸色	碱色
甲基橙	3.2~4.4	红色	黄色
溴酚蓝	3.0~4.6	黄色	蓝色
溴百里酚蓝	6.0~7.6	黄色	蓝色
中性红	6.8~8.0	红色	亮黄色
酚酞	8.2~10.0	无色	紫红色
达旦黄	12.0~13.0	黄色	红色

8.1.3 多元弱酸的解离平衡

每分子的 H_2CO_3，H_2S 和 H_2SO_3 等酸能解离出两个 H^+，这类酸叫做二元酸；同理 H_3PO_4 和 H_3AsO_4 等是三元酸。对于多元酸的判断，要根据分子中可以解离的氢原子的个数。有时酸分子中的某个氢原子不能解离，如亚磷酸 H_3PO_3 分子中有 3 个氢原子，但它是二元酸，因为只有两个可以解离的氢原子。

多元酸在水中是分步解离的，现以氢硫酸（H_2S 的水溶液）的解离为例进行讨论。

H_2S 的第一步解离生成 H^+ 和 HS^-：

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

其解离平衡常数为 K_1：

$$K_1=\frac{c(H^+)c(HS^-)}{c(H_2S)}=1.1\times10^{-7}$$

HS^- 又可以解离出 H^+ 和 S^{2-}，称为第二步解离：

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

其解离平衡常数为 K_2：

$$K_2=\frac{c(H^+)c(S^{2-})}{c(HS^-)}=1.3\times10^{-13}$$

第二步解离的平衡常数明显小于第一步解离的平衡常数,这是多步解离的一个规律。从离子之间的静电引力考虑,从带负电荷的 HS^- 中再解离出一个带正电荷的 H^+,要比从中性分子 H_2S 中解离出一个带正电荷的 H^+ 难得多。从平衡角度考虑,第一步解离出的 H^+ 对第二步解离产生同离子效应,抑制第二步解离。故实际上第二步解离出的 H^+ 是远远少于第一步的,所以二元弱酸 H_2S 的 $c(H^+)$ 可以近似地由第一步解离求得。这也说明 HS^- 只有极少一部分发生第二步解离,故体系中的 $c(HS^-)$ 可以近似地认为和 $c(H^+)$ 相等。

在常温常压下,H_2S 气体在水中的饱和浓度约为 0.1 $mol\cdot dm^{-3}$,据此可以计算出 H_2S 的饱和溶液的 $c(H^+)$,$c(HS^-)$ 和 $c(S^{2-})$。

设平衡时已解离的氢硫酸的浓度为 x $mol\cdot dm^{-3}$,则 $c(H^+)$,$c(HS^-)$ 近似等于 x $mol\cdot dm^{-3}$,而 $c(H_2S)=(0.1-x)\ mol\cdot dm^{-3}\approx0.1\ mol\cdot dm^{-3}$。

	H_2S	$\rightleftharpoons$	H^+	+	HS^-
起始相对浓度	0.1		0		0
平衡相对浓度	0.1		x		x

$$K_1=\frac{c(H^+)c(HS^-)}{c(H_2S)}=\frac{x^2}{0.10}=1.1\times10^{-7}$$

解得 $x=1.05\times10^{-4}$

即 $c(H^+)\approx c(HS^-)=1.05\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$

在一种溶液中各离子间的平衡是同时建立的,涉及多种平衡的离子,其浓度必须同时满足该溶液中的所有平衡,这是求解多种平衡共存问题的一条重要原则。

第二步解离平衡 $HS^-\rightleftharpoons H^++S^{2-}$

有 $$K_2=\frac{c(H^+)c(S^{2-})}{c(HS^-)}=\frac{1.05\times10^{-4}c(S^{2-})}{1.05\times10^{-4}}=c(S^{2-})$$

故 $c(S^{2-})=1.3\times10^{-13}\ mol\cdot dm^{-3}$

对二元弱酸 H_2S 来说,溶液的 $c(H^+)$ 由第一级解离决定,故比较二元弱酸的强弱,只需比较其第一级解离平衡常数 K_1 即可。

由于 HS^- 的解离程度很小,第二步解离可以忽略,即

$$c(HS^-)\approx c(H^+),\quad c(S^{2-})=K_2$$

如果将 K_1 和 K_2 的表达式相乘，即可得到

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

的解离平衡常数 $K^\ominus$ 的表达式：

$$K^\ominus = \frac{[c(H^+)]^2 c(S^{2-})}{c(H_2S)} = K_1 K_2 = 1.4\times10^{-20}$$

它体现了平衡体系中 $c(H^+)$，$c(S^{2-})$ 和 $c(H_2S)$ 之间的关系，只要三者共存于平衡体系中，它们的平衡浓度之间一定满足上述解离平衡常数表达式所代表的关系。

以上从二元弱酸 H_2S 的讨论中得到的结论是：溶液的 $c(H^+)$ 由第一级解离决定；-1 价酸根浓度 $c(HS^-)$ 等于体系中的 $c(H^+)$；-2 价酸根浓度 $c(S^{2-})$ 等于第二级解离平衡常数 K_2。这些结论完全适用于一般的二元弱酸和二元中强酸。但必须注意的是，对于二元酸与其他物质的混合溶液，以上结论一般不适用。

表 8-3 给出了 298 K 时一些常见二元酸、三元酸的各级解离平衡常数。

表 8-3　一些常见二元酸、三元酸的各级解离平衡常数（298 K）

二元酸、三元酸	K_1	K_2	K_3
$H_2C_2O_4$	5.4×10^{-2}	5.4×10^{-5}	
H_3PO_3	3.7×10^{-2}	2.1×10^{-7}	
H_2SO_3	1.3×10^{-2}	6.2×10^{-8}	
H_3PO_4	7.1×10^{-3}	6.3×10^{-8}	4.8×10^{-13}
H_3AsO_4	5.5×10^{-3}	1.7×10^{-7}	5.1×10^{-12}
H_2CO_3	4.5×10^{-7}	4.7×10^{-11}	
H_2S	1.1×10^{-7}	1.3×10^{-13}	

例 8-3　(1) 求 0.010 $mol\cdot dm^{-3}$ H_2S 溶液中 H^+，HS^- 及 S^{2-} 的浓度。

(2) 若向上述溶液中加几滴浓盐酸，使其浓度达到 0.010 $mol\cdot dm^{-3}$，求溶液中 S^{2-} 的浓度。

已知 H_2S 的解离平衡常数 $K_1 = 1.1\times10^{-7}$，$K_2 = 1.3\times10^{-13}$。

解：(1) H_2S 的起始浓度 $c_0 = 0.010\ mol\cdot dm^{-3}$，其 $c(H^+)$ 由第一级解离决定。

	H_2S	$\rightleftharpoons$	H^+	+	HS^-
起始相对浓度	0.010		0		0
平衡相对浓度	0.010		x		x

$$K_1 = \frac{c(H^+)c(HS^-)}{c(H_2S)} = \frac{x^2}{0.010} = 1.1\times10^{-7}$$

解得 $x=3.3\times10^{-5}$

即 $c(H^+)=c(HS^-)=3.3\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$

第二级解离平衡 $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$

有 $K_2=\dfrac{c(H^+)c(S^{2-})}{c(HS^-)}=\dfrac{3.3\times10^{-5}c(S^{2-})}{3.3\times10^{-5}}=c(S^{2-})$

故 $c(S^{2-})=1.3\times10^{-13}\ mol\cdot dm^{-3}$

(2) 盐酸完全解离,使体系中 $c(H^+)=0.010\ mol\cdot dm^{-3}$,在这样的酸度下,已解离的 $c(H_2S)$ 及 H_2S 解离出的 $c(H^+)$ 均可以忽略不计。设 $c(S^{2-})$ 为 $y\ mol\cdot dm^{-3}$,故

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

平衡相对浓度 0.010 0.010 y

$$K^{\ominus}=K_1K_2=\frac{[c(H^+)]^2c(S^{2-})}{c(H_2S)}=\frac{0.010^2\,y}{0.010}=1.4\times10^{-20}$$

解得 $y=1.4\times10^{-18}$

即 $c(S^{2-})=1.4\times10^{-18}\ mol\cdot dm^{-3}$

计算结果表明,由于 $0.010\ mol\cdot dm^{-3}$ 盐酸存在,$c(S^{2-})$ 降低至原来的 $\dfrac{1}{9.3\times10^4}$。这些数据也说明了同离子效应的影响之大。

和二元酸相似,三元酸也是分步解离的,由于 K_1,K_2,K_3 相差很大,三元酸的 $c(H^+)$ 也可以认为是由第一级解离决定的;-1 价酸根离子的浓度等于体系的 $c(H^+)$;-2 价酸根离子的浓度等于第二级解离平衡常数 K_2。在知道三元酸体系的 $c(H^+)$ 和三元酸起始浓度 c_0 的基础上,可以用各级解离平衡常数 $K_i^{\ominus}$,$c(H^+)$ 和起始浓度 c_0 表示出各种酸根离子及酸分子的浓度。下面以磷酸为例讨论三元酸的解离平衡。

例 8-4 已知 H_3PO_4 的各级解离平衡常数 $K_1=7.1\times10^{-3}$,$K_2=6.3\times10^{-8}$,$K_3=4.8\times10^{-13}$。求 H_3PO_4 的起始浓度 c_0 多大时,可使体系中 PO_4^{3-} 的浓度为 $4.0\times10^{-18}\ mol\cdot dm^{-3}$?

解:因为 $K_1\gg K_2\gg K_3$,体系的 $c(H^+)$ 由 H_3PO_4 的第一级解离决定。

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

起始相对浓度 c_0 0 0

平衡相对浓度 $c_0-c(H^+)$ $c(H^+)$ $c(H^+)$

解离平衡常数表达式 $K_1=\dfrac{c(H^+)c(H_2PO_4^-)}{c(H_3PO_4)}=\dfrac{[c(H^+)]^2}{c_0-c(H^+)}$

于是
$$c_0=\frac{[c(H^+)]^2}{K_1}+c(H^+) \tag{8-16}$$

第三级解离平衡 $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$

解离平衡常数表达式 $$K_3 = \frac{c(H^+)c(PO_4^{3-})}{c(HPO_4^{2-})}$$

所以 $$c(H^+) = \frac{K_3 c(HPO_4^{2-})}{c(PO_4^{3-})}$$

式中 $$c(HPO_4^{2-}) = K_2$$

故有 $$c(H^+) = \frac{K_2 K_3}{c(PO_4^{3-})} = \frac{6.3\times10^{-8}\times4.8\times10^{-13}}{4.0\times10^{-18}}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 7.6\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

将 $c(H^+)$ 代入式(8-16),有

$$c_0 = \frac{[c(H^+)]^2}{K_1} + c(H^+)$$

解得 $$c_0 = \left[\frac{(7.6\times10^{-3})^2}{7.1\times10^{-3}} + 7.6\times10^{-3}\right]\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 1.6\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

故 H_3PO_4 的起始浓度 c_0 为 $1.6\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。

8.1.4 缓冲溶液

许多化学反应要在一定的 pH 条件下进行。例如,某反应

$$M^{2+} + H_2Y \longrightarrow MY + 2H^+$$

要求在 pH=7 左右才能正常进行,溶液的 pH 至少要保持在 6~8。假设此反应在 1 dm^3 水溶液中进行,拟将 0.01 mol M^{2+} 完全转化成 MY。可是当反应进行一半时,有 0.005 mol M^{2+} 转化,即产生 0.01 mol H^+,已经使溶液的 pH 变成 2,早已破坏了反应应保持的 pH 条件。也就是说在这种情况下,反应根本不能按要求进行。

控制反应体系的 pH 是保证反应正常进行的一个重要条件。人们研究出一种可以控制体系 pH 的溶液,即缓冲溶液。

缓冲溶液是一种能抵抗少量强酸、强碱和大量水的稀释而保持体系的 pH 基本不变的溶液。

缓冲溶液保持 pH 不变的作用称为缓冲作用,缓冲作用的原理与前面讲过的同离子效应有密切的关系。缓冲溶液一般是由弱酸和弱酸盐或弱碱和弱碱盐组成的。例如,HAc 和 NaAc,$NH_3\cdot H_2O$ 和 NH_4Cl 等都可以配制成保持不同 pH 的缓冲溶液。

下面以 HAc 和 NaAc 体系为例,对问题进行分析。

溶液中存在起始浓度为 $c_{酸}$ 的弱酸 HAc 的解离平衡,由于起始浓度为 $c_{盐}$ 的

强电解质弱酸盐 NaAc 的存在,故平衡时各物质的浓度如下:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

平衡相对浓度 $c_{酸}-c(H^+)$ $c(H^+)$ $c_{盐}+c(H^+)$

由于同离子效应,近似有

$$c_{酸}-c(H^+)\approx c_{酸},\quad c_{盐}+c(H^+)\approx c_{盐}$$

故 $$K_a^{\ominus}=\frac{c(H^+)c(Ac^-)}{c(HAc)}\approx\frac{c(H^+)c_{盐}}{c_{酸}}$$

故有 $$c(H^+)=K_a^{\ominus}\frac{c_{酸}}{c_{盐}}$$

取负对数 $$pH=pK_a^{\ominus}-\lg\frac{c_{酸}}{c_{盐}} \tag{8-17}$$

式(8-17)说明,上述混合溶液的 pH 首先取决于弱酸的 $K_a^{\ominus}$ 值,其次取决于弱酸和弱酸盐的浓度之比。这种溶液就是缓冲溶液。下面通过例 8-5 来说明缓冲溶液抵抗外来少量强酸、强碱及大量水的稀释而保持体系 pH 基本不变的原理。

例 8-5 缓冲溶液中有 1.00 mol·dm^{-3}HAc 和 1.00 mol·dm^{-3}NaAc,试计算:

(1) 缓冲溶液的 pH;

(2) 将 10.0 cm^3 1.00 mol·dm^{-3}盐酸加入 1.0 dm^3 该缓冲溶液中引起的 pH 变化;

(3) 将 10.0 cm^3 1.00 mol·dm^{-3} NaOH 溶液加入 1.0 dm^3 该缓冲溶液中引起的 pH 变化;

(4) 将 1.0 dm^3 该缓冲溶液加水稀释至 10.0 dm^3 引起的 pH 变化。

已知 HAc 的 $K_a^{\ominus}=1.8\times10^{-5}$。

解:(1) 根据式(8-17) $$pH=pK_a^{\ominus}-\lg\frac{c_{酸}}{c_{盐}}$$

$$pH=-\lg(1.8\times10^{-5})-\lg\frac{1.00}{1.00}=4.74$$

(2) 在 1.0 dm^3 缓冲溶液中,含 HAc 和 NaAc 各 1.0 mol,加入的盐酸相当于0.010 mol H$^+$,它将消耗 0.010 mol NaAc,并生成 0.010 mol HAc,而溶液体积变为 1.010 dm^3。故有

$$HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+$$

平衡相对浓度 $\frac{1.0+0.010}{1.01}$ $\frac{1.0-0.010}{1.01}$ $c(H^+)$

根据式(8-17) $$pH=pK_a^{\ominus}-\lg\frac{c_{酸}}{c_{盐}}$$

$$\mathrm{pH}=-\lg(1.8\times10^{-5})-\lg\frac{\frac{1.0+0.010}{1.01}}{\frac{1.0-0.010}{1.01}}=-\lg(1.8\times10^{-5})-\lg\frac{1.01}{0.99}=4.73$$

加入 10.0 cm^3 1.00 $mol\cdot dm^{-3}$盐酸后，缓冲溶液的 pH 几乎没有变化。若将这些盐酸加入 1.0 dm^3 纯水中，pH 将从 7 变化为 2。

(3) 在 1.0 dm^3 缓冲溶液中，含 HAc 和 NaAc 各 1.0 mol，加入的 NaOH 相当于 0.010 mol OH^-，它将消耗 0.010 mol HAc，并生成 0.010 mol Ac^-，而溶液体积变为1.01 dm^3。故有

$$\mathrm{HAc} \rightleftharpoons \mathrm{Ac^-} + \mathrm{H^+}$$

平衡相对浓度　$\frac{1.0-0.010}{1.01}$　　$\frac{1.0+0.010}{1.01}$　　$c(\mathrm{H^+})$

根据式(8-17)

$$\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_a^{\ominus}-\lg\frac{c_{酸}}{c_{盐}}$$

$$\mathrm{pH}=-\lg(1.8\times10^{-5})-\lg\frac{\frac{1.0-0.010}{1.01}}{\frac{1.0+0.010}{1.01}}=-\lg(1.8\times10^{-5})-\lg\frac{0.99}{1.01}=4.75$$

加入 10.0 cm^3 1.00 $mol\cdot dm^{-3}$ NaOH 溶液后，缓冲溶液的 pH 几乎没有变化。若将这些 NaOH 溶液加入 1.0 dm^3 纯水中，pH 将从 7 变化为 12。

(4) 将 1.0 dm^3 该缓冲溶液加水稀释至 10.0 dm^3 时，$c_{酸}$ 和 $c_{盐}$ 的数值均变化为原来的 $\frac{1}{10}$，但两者的比值不变。

根据式(8-17)

$$\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_a^{\ominus}-\lg\frac{c_{酸}}{c_{盐}}$$

故该缓冲溶液的 pH 不变。

例题的计算结果说明，分别加入这些盐酸和 NaOH 溶液，纯水的 pH 将改变 5 个单位，相比之下可以清楚地看到缓冲溶液对外来少量强酸和强碱的抵抗作用。

缓冲溶液中发挥作用的弱酸和弱酸盐（或弱碱和弱碱盐）称为缓冲对。缓冲对的浓度越大，加入强酸或强碱时其浓度值及浓度比值改变越小，即抵御酸碱影响的作用越强。同样若缓冲对的浓度过小，式(8-17)的成立条件将被破坏，缓冲作用便无从谈起。所以说缓冲对的浓度越大，缓冲溶液的缓冲容量越大。

从式(8-17)

$$\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_a^{\ominus}-\lg\frac{c_{酸}}{c_{盐}}$$

可以看出，当 $c_{酸}=c_{盐}$ 时，$\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_a^{\ominus}$。因此，配制缓冲溶液时，要先找出具有与溶

液拟控制的 pH 相当的 $pK_a^\ominus$ 值的弱酸，然后再与该弱酸的强碱盐按一定的比例配成浓度合适的溶液。当 $\frac{c_{酸}}{c_{盐}}$ 从 0.1 变化到 10 时，缓冲溶液的 pH 在 $pK_a^\ominus \pm 1$ 区间变化。例如，HAc 的 $pK_a^\ominus = 4.74$，故用 HAc 和 NaAc 组成的缓冲溶液可以控制 pH 在 3.74~5.74。

若用弱碱和弱碱盐配成缓冲溶液，其 pOH 的计算公式则可写成

$$pOH = pK_b^\ominus - \lg\frac{c_{碱}}{c_{盐}} \tag{8-18}$$

例 8-6 用 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 NH_4Cl 配制 pH = 10 的缓冲溶液，求比值 $\frac{c_{碱}}{c_{盐}}$。已知 $NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b^\ominus = 1.8\times10^{-5}$。

解： 弱碱 $NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b^\ominus = 1.8\times10^{-5}$；pH = 10 的缓冲溶液，其 pOH = 4。

根据式(8-18)
$$pOH = pK_b^\ominus - \lg\frac{c_{碱}}{c_{盐}}$$

故
$$\lg\frac{c_{碱}}{c_{盐}} = pK_b^\ominus - pOH = -\lg(1.8\times10^{-5}) - 4 = 4.74 - 4 = 0.74$$

所以
$$\frac{c_{碱}}{c_{盐}} = 5.5$$

值得注意的是，使用 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 NH_4Cl 配制上述缓冲溶液时，两者的浓度均不得过低，以保证其缓冲容量。

8.2 盐的水解

盐的种类很多，而且对于盐的分类方法也不止一种。盐是酸和碱反应的产物，按照生成盐的酸和碱的强弱可以将盐分类。由强酸和强碱作用生成的盐，称为强酸强碱盐，如 NaCl；由强酸和弱碱作用生成的盐，称为强酸弱碱盐，如 NH_4Cl。同样理解弱酸强碱盐如 NaAc，Na_2CO_3 等，以及弱酸弱碱盐如 NH_4Ac，NH_4CN 等。在中学化学课程中已经了解到，这些盐的水溶液可能是中性的，也可能是酸性或碱性的，并且知道这是盐的水解造成的。盐解离产生的离子与水作用，使水的解离平衡发生移动从而影响溶液的酸碱性。这种作用叫做盐的水解。本节将在化学平衡的理论基础上讨论盐类的水解。

8.2.1 水解平衡常数

强酸强碱盐在水中解离所产生的离子，不与水解离出的 H^+，OH^- 结合成弱

电解质的分子，所以不影响水的解离平衡。故强酸强碱盐不发生水解，其水溶液显中性。

1. 弱酸强碱盐

以 NaAc 溶于水生成的溶液为例讨论弱酸强碱盐的水解平衡。

NaAc 在水中全部解离　　$NaAc \rightleftharpoons Na^+ + Ac^-$

Na^+不与 H_2O 解离出来的 OH^-结合成分子，或者说 NaOH 是强碱，是强电解质，完全解离。Na^+不影响水的解离平衡。但是 Ac^-与 H_2O 解离出来的 H^+可以结合成弱电解质 HAc 分子：

$$Ac^- + H^+ \rightleftharpoons HAc \tag{8-19}$$

这一平衡的存在，使 H^+的浓度减少，于是使 H_2O 的解离平衡

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{8-20}$$

向右移动。

式(8-19)和式(8-20)相加，即为

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^- \tag{8-21}$$

式(8-21)是 NaAc 的水解反应方程式，水解的结果使得溶液中 $c(OH^-) > c(H^+)$，于是 NaAc 溶液显碱性。

式(8-21)的平衡常数表达式为

$$K_h^\ominus = \frac{c(HAc)c(OH^-)}{c(Ac^-)}$$

$K_h^\ominus$ 是水解平衡常数。上式的分子分母各乘以平衡体系中的 $c(H^+)$，上式变为

$$K_h^\ominus = \frac{c(HAc)c(OH^-)c(H^+)}{c(Ac^-)c(H^+)} = \frac{c(OH^-)c(H^+)}{\dfrac{c(Ac^-)c(H^+)}{c(HAc)}} = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus}$$

即

$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus} \tag{8-22}$$

弱酸强碱盐的水解平衡常数 $K_h^\ominus$ 等于水的离子积常数与弱酸的解离平衡常数的比值。NaAc 的水解平衡常数

$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(HAc)} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$$

由于盐的水解平衡常数相当小，故计算中可以采用近似的方法来处理。

水解平衡常数的表达式 $K_h^\ominus=\dfrac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus}$ 也可以由式(8-19)和式(8-20)的平衡常数相乘得到。

2. 强酸弱碱盐

以 NH_4Cl 为例讨论强酸弱碱盐的水解：

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$$

NH_4^+ 与 H_2O 解离出的 OH^- 结合成弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$，使 H_2O 的解离平衡发生移动，结果溶液中 $c(H^+) > c(OH^-)$，溶液显酸性。

可以推出强酸弱碱盐水解平衡常数 $K_h^\ominus$ 与弱碱的 $K_b^\ominus$ 之间的关系为

$$K_h^\ominus=\frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus} \tag{8-23}$$

3. 弱酸弱碱盐

以 NH_4Ac 为例来讨论弱酸弱碱盐的水解：

$$NH_4^+ + Ac^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + HAc$$

其平衡常数表达式为

$$K_h^\ominus=\frac{c(NH_3 \cdot H_2O)c(HAc)}{c(NH_4^+)c(Ac^-)}=\frac{c(NH_3 \cdot H_2O)c(HAc)c(H^+)c(OH^-)}{c(NH_4^+)c(Ac^-)c(H^+)c(OH^-)}$$

$$=\frac{c(H^+)c(OH^-)}{\dfrac{c(NH_4^+)c(OH^-)}{c(NH_3 \cdot H_2O)}\cdot\dfrac{c(Ac^-)c(H^+)}{c(HAc)}}=\frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus K_b^\ominus} \tag{8-24}$$

式(8-24)表明了弱酸弱碱盐的水解平衡常数与弱酸和弱碱的解离平衡常数的关系。

NH_4Ac 的水解平衡常数 $K_h^\ominus$ 可由式(8-24)求得：

$$K_h^\ominus=\frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(HAc)K_b^\ominus(NH_3 \cdot H_2O)}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}\times1.8\times10^{-5}}=3.1\times10^{-5}$$

NH_4Ac 的水解平衡常数虽然不算很大，但与 NaAc 的 $K_h^\ominus$ 和 NH_4Cl 的 $K_h^\ominus$ 相比，约大 1.0×10^5 倍。显然 NH_4Ac 双水解的趋势要比 NaAc 或 NH_4Cl 单水解的趋势大得多。

综合式(8-22)、式(8-23)和式(8-24)：

$$K_h^{\ominus} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_a^{\ominus}}$$

$$K_h^{\ominus} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_b^{\ominus}}$$

$$K_h^{\ominus} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_a^{\ominus} K_b^{\ominus}}$$

可以分析出影响水解平衡常数的一个重要的因素，即生成盐的酸、碱越弱，或者说 $K_a^{\ominus}$，$K_b^{\ominus}$ 越小，则盐的水解平衡常数 $K_h^{\ominus}$ 越大。同样是弱酸强碱盐的 NaAc 和 NaF，由于 HAc 的 $K_a^{\ominus}$ 小于 HF 的 $K_a^{\ominus}$，故当 NaAc 溶液和 NaF 溶液的浓度相同时，NaAc 的水解程度要大于 NaF。

盐的水解一般是吸热过程，$\Delta H > 0$，由公式

$$\ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

可知，当温度升高时水解平衡常数 $K_h^{\ominus}$ 增大。因此，升高温度可以促进水解的进行。例如 $FeCl_3$ 的水解，常温下反应并不明显，加热后反应进行得较彻底，颜色逐渐加深，生成红棕色沉淀。

8.2.2 水解度和水解平衡的计算

1. 单水解过程的计算

设 NaAc 起始浓度为 c_0，水解平衡时已经水解的 Ac^- 浓度为 x，则平衡时 $c(HAc) = c(OH^-) = x$，于是有

	Ac^-	+ H_2O $\rightleftharpoons$	HAc	+ OH^-
起始相对浓度	c_0		0	0
平衡相对浓度	$c_0 - x$		x	x

$$K_h^{\ominus} = \frac{K_w^{\ominus}}{K_a^{\ominus}} = \frac{c(OH^-)c(HAc)}{c(Ac^-)}$$

$K_h^{\ominus}$ 一般很小，平衡时近似有 $c(Ac^-) = c_0 - x \approx c_0$，所以

$$K_h^{\ominus} = \frac{x^2}{c_0}$$

解得 $$x=\sqrt{K_h^{\ominus}c_0}$$

即 $$c(OH^-)=\sqrt{K_h^{\ominus}c_0} \tag{8-25}$$

若用弱酸的解离平衡常数表示,式(8-25)则变为

$$c(OH^-)=\sqrt{\frac{K_w^{\ominus}c_0}{K_a^{\ominus}}} \tag{8-26}$$

可以利用式(8-25)和式(8-26),求出单水解时体系的 $c(OH^-)$,进而求出体系的 pOH,$c(H^+)$ 和 pH。

水解反应的程度经常用水解度 h 表示。上述的水解反应,其水解度 h 的意义是,已经水解的 Ac^- 浓度占 Ac^- 起始浓度 c_0 的百分数,所以有

$$h=\frac{c(OH^-)}{c_0}=\sqrt{\frac{K_h^{\ominus}}{c_0}} \tag{8-27}$$

若用弱酸的解离平衡常数表示水解度 h,则式(8-27)变为

$$h=\sqrt{\frac{K_w^{\ominus}}{K_a^{\ominus}c_0}} \tag{8-28}$$

NH_4Cl 是典型的强酸弱碱盐,在水中 NH_4^+ 单水解,使盐的溶液显酸性。类似于式(8-25)、式(8-26)、式(8-27)和式(8-28)的推导,可以得到

$$c(H^+)=\sqrt{K_h^{\ominus}c_0} \tag{8-29}$$

$$c(H^+)=\sqrt{\frac{K_w^{\ominus}c_0}{K_b^{\ominus}}} \tag{8-30}$$

$$h=\frac{c(H^+)}{c_0}=\sqrt{\frac{K_h^{\ominus}}{c_0}} \tag{8-31}$$

$$h=\sqrt{\frac{K_w^{\ominus}}{K_b^{\ominus}c_0}} \tag{8-32}$$

例 8-7　求 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$ NH_4Cl 溶液的 pH 和水解度。已知 $NH_3\cdot H_2O$ 的 $K_b^{\ominus}=1.8\times10^{-5}$。

解：
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$$
$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus} = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$$

$\frac{c_0}{K_h^\ominus} = \frac{0.10}{5.6\times10^{-10}} = 1.8\times10^8 > 400$，可以近似计算。

根据式(8-28)，有
$$c(H^+) = \sqrt{K_h^\ominus c_0} = \sqrt{5.6\times10^{-10}\times0.10}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 7.5\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

故
$$pH = 5.13$$

水解度
$$h = \frac{c(H^+)}{c_0} = \frac{7.5\times10^{-6}}{0.10} = 7.5\times10^{-3}\%$$

从式(8-27)和式(8-31)可以看出，当水解平衡常数 $K_h^\ominus$ 一定时，盐的起始浓度 c_0 越小，水解度 h 越大。即稀溶液的水解度比较大，或者说稀释后盐的水解度将增大。

这一结果也可以从平衡移动的角度得出。一定浓度的 NH_4Cl 溶液达到水解平衡时，有关系式

$$K_h^\ominus = \frac{c(NH_3\cdot H_2O)c(H^+)}{c(NH_4^+)}$$

将溶液加水稀释，体积变成原来的 10 倍，于是各物质的浓度均变成原来的$\frac{1}{10}$，此时的 Q_c 可以表示为

$$Q_c = \frac{\frac{1}{10}c(NH_3\cdot H_2O)\frac{1}{10}c(H^+)}{\frac{1}{10}c(NH_4^+)} = \frac{1}{10}K_h^\ominus$$

即 $Q_c < K_h^\ominus$，平衡要向继续水解的方向移动，故稀释时盐的水解度增大。用类似于例 8-7 的方法可以求得 0.010 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Cl 溶液的 $c(H^+)$：

$$c(H^+) = \sqrt{K_h^\ominus c_0} = \sqrt{5.6\times10^{-10}\times0.010}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 2.4\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

水解度
$$h = \frac{c(H^+)}{c_0} = \frac{2.4\times10^{-6}}{0.010} = 2.4\times10^{-2}\%$$

与例 8-7 相比，可以看出稀溶液的水解度增大。同时也应该注意到，尽管 0.010 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Cl 溶液的水解度比 0.10 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Cl 溶液的水解度要

大，但0.010 $mol \cdot dm^{-3}$ NH_4Cl 溶液的 $c(H^+)$ 却比 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$ NH_4Cl 溶液的 $c(H^+)$ 小。

盐的水解会使溶液的酸度改变，根据平衡移动的原理，可以通过调节溶液的酸度来控制盐的水解。实验室中配制 $SnCl_2$ 溶液时，用盐酸来溶解 $SnCl_2$ 固体而不用蒸馏水作溶剂，原因就是用酸来抑制 Sn^{2+} 的水解。

2. 双水解过程的计算

在这里只研究由一元弱酸 HA 和一元弱碱 MOH 生成的弱酸弱碱盐 MA 溶液的 $c(H^+)$。弱酸和弱碱的解离平衡常数分别为 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$。

将 MA 溶于 H_2O 中，阳离子 M^+ 和酸根阴离子 A^- 起始浓度均为 c_0。

两个水解反应同时达到平衡：

$$M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+ \tag{8-33}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \tag{8-34}$$

由式(8-33)可知，有一个 MOH 生成，则同时产生一个 H^+；由式(8-34)可知，有一个 HA 生成，则同时产生一个 OH^- 去中和 H^+。故

$$c(H^+) = c(MOH) - c(HA) \tag{8-35}$$

由式(8-33)，M^+ 的水解平衡常数表达式为

$$K_h^\ominus(M^+) = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus} = \frac{c(MOH)c(H^+)}{c(M^+)}$$

由此可得
$$c(MOH) = \frac{K_w^\ominus c(M^+)}{K_b^\ominus c(H^+)} \tag{8-36}$$

由式(8-34)，A^- 的水解平衡常数表达式为

$$K_h^\ominus(A^-) = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus} = \frac{c(HA)c(OH^-)}{c(A^-)}$$

由此可得
$$c(HA) = \frac{K_w^\ominus c(A^-)}{K_a^\ominus c(OH^-)} = \frac{c(A^-)c(H^+)}{K_a^\ominus} \tag{8-37}$$

将式(8-36)和式(8-37)代入式(8-35)中，得

$$c(H^+) = \frac{K_w^\ominus c(M^+)}{K_b^\ominus c(H^+)} - \frac{c(A^-)c(H^+)}{K_a^\ominus}$$

将上式两边分别乘以 $K_a^\ominus K_b^\ominus c(H^+)$，得

$$K_a^\ominus K_b^\ominus [c(H^+)]^2 = K_a^\ominus K_w^\ominus c(M^+) - K_b^\ominus c(A^-)[c(H^+)]^2$$

整理得
$$[c(H^+)]^2 K_b^\ominus [K_a^\ominus + c(A^-)] = K_a^\ominus K_w^\ominus c(M^+)$$

故有
$$c(H^+) = \sqrt{\frac{K_w^\ominus K_a^\ominus c(M^+)}{K_b^\ominus [K_a^\ominus + c(A^-)]}} \tag{8-38}$$

当 $K_h^\ominus$ 与 c_0 相比很小时，$c(M^+)$ 和 $c(A^-)$ 的水解程度均极小，近似有

$$c(M^+) \approx c(A^-) \approx c_0$$

这时式(8-38)变成

$$c(H^+) = \sqrt{\frac{K_w^\ominus K_a^\ominus c_0}{K_b^\ominus (K_a^\ominus + c_0)}} \tag{8-39}$$

当 $c_0 \gg K_a^\ominus$ 时，近似有

$$K_a^\ominus + c_0 \approx c_0$$

这时式(8-39)变成

$$c(H^+) = \sqrt{\frac{K_w^\ominus K_a^\ominus}{K_b^\ominus}} \tag{8-40}$$

由式(8-40)看出，弱酸弱碱盐水溶液的 $c(H^+)$ 与盐溶液的浓度无直接关系。但式(8-40)的成立是以 $K_h^\ominus$ 与 c_0 相比很小且 $c_0 \gg K_a^\ominus$ 为基础的，所以盐的起始浓度 c_0 不能过小。

根据式(8-40)来讨论 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$ NH_4Ac 溶液的 $c(H^+)$。由于 $K_a^\ominus = K_b^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$，故 $c(H^+) = 1.0 \times 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$，即溶液显中性。但是当 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 不相等时，$c(H^+)$ 则不等于 $1.0 \times 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$，溶液就不显中性了。

例 8-8 求 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$ NH_4F 溶液的 pH。已知 $NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$，HF 的 $K_a^\ominus = 6.3 \times 10^{-4}$。

解：由式(8-40)可得

$$c(H^+) = \sqrt{\frac{K_w^\ominus K_a^\ominus(HF)}{K_b^\ominus(NH_3 \cdot H_2O)}}$$

$$= \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} \times 6.3 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}}}\ mol \cdot dm^{-3} = 5.9 \times 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$pH = 6.23$$

因为 $K_a^\ominus$ 比 $K_b^\ominus$ 大，所以弱碱的水解程度比弱酸的水解程度大些，故溶液中 $c(H^+)>c(OH^-)$，溶液显酸性。

酸式盐溶液中 H^+浓度的计算可参阅本章“拓展学习资源”。

8.3 电解质溶液理论和酸碱理论的发展

8.3.1 强电解质溶液理论

阿仑尼乌斯认为电解质在水溶液中是解离的，包括 KCl 这样的强电解质在内，解离都是不完全的。其根据是，KCl 若完全解离，溶液中的粒子数目将是 KCl 分子数目的两倍，其凝固点降低值 ΔT_f 应为相同浓度葡萄糖溶液的两倍。但依数性实验结果却表明这个倍数小于 2。

现代结构理论和测试手段均证明，像 KCl 这样的盐类，不仅溶于水中完全解离不以分子状态存在，就是在晶体中也不以分子状态存在。

上述结果与阿仑尼乌斯理论的矛盾，促使电解质溶液理论得到新的发展。

1923 年，荷兰人德拜和德国人休克尔（Hückel）提出了强电解质溶液理论，初步解释了这一矛盾现象。

1. 离子强度

德拜和休克尔认为强电解质在水溶液中完全解离成离子。离子间存在着相互作用，阳离子要受到其周围阴离子的静电引力，阴离子要受到其周围阳离子的静电引力。离子在受到带有异种电荷的离子相吸的同时，还要受到带有同种电荷的离子的相斥。总之离子的行动并不完全自由。

在测量电解质溶液的依数性时，离子之间上述的相互作用使得离子不能发挥一个独立粒子的作用。而当电解质溶液通电时，也由于离子之间的相互作用，使得离子不能百分之百地发挥输送电荷的作用。其结果导致实验测得的离子数目少于电解质全部解离时应有的离子数目。

离子自身的浓度越大，或所带电荷数目越多，离子之间的相互作用就越强。离子之间的相互制约还要受到溶液中包括自身在内的所有离子的影响。电解质溶液理论中定义离子强度概念，来衡量一种溶液对于存在于其中的离子的影响的大小。用 I 表示溶液的离子强度，则有公式

$$I = \frac{1}{2}\sum_i b_i z_i^2 \tag{8-41}$$

式中 b_i 表示溶液中第 i 种离子的质量摩尔浓度，z_i 表示溶液中第 i 种离子的电荷数。显然离子强度 I 的单位与质量摩尔浓度的单位一致，为 $mol\cdot kg^{-1}$。

如 $0.1\ mol\cdot dm^{-3}$ 盐酸和 $0.1\ mol\cdot dm^{-3}$ $CaCl_2$ 溶液等体积混合，所形成的溶液中，各种离子的质量摩尔浓度分别约为

$$b(H^+)=0.05\ mol\cdot kg^{-1},\quad b(Ca^{2+})=0.05\ mol\cdot kg^{-1},\quad b(Cl^-)=0.15\ mol\cdot kg^{-1}$$

电荷数分别为　$z(H^+)=1,\quad z(Ca^{2+})=2,\quad z(Cl^-)=-1$

故有

$$I=\frac{1}{2}\sum_i b_i z_i^2$$

$$=\frac{1}{2}[0.05\times1^2+0.05\times2^2+0.15\times(-1)^2]\ mol\cdot kg^{-1}$$

$$=0.2\ mol\cdot kg^{-1}$$

2. 活度

在电解质溶液中，离子之间相互制约作用的存在使得离子不能发挥出其浓度数值所示的作用。离子实际发挥作用的浓度称为有效浓度，或称为活度，显然活度的数值比其对应的浓度数值要小些。通常用公式

$$a=fc \tag{8-42}$$

表达浓度与活度的关系。式中 a 表示活度，c 表示浓度，f 称为活度系数，f 是一个真分数。

溶液的离子强度越大，离子自身的电荷数越大，离子自身的浓度越大，则其活度系数 f 的数值越小。f 的数值越小表示浓度与活度之间的偏差越大。这时若用浓度进行计算，所得结果将偏离实际情况较远，因此有必要用活度计算和讨论问题。

但是在本章的计算中，由于溶液的浓度一般很低，离子强度也较小，可以近似地认为活度系数 $f=1.0$，即利用浓度代替活度进行计算是合理的。在前面讨论弱电解质的解离平衡时，就是用浓度代替活度进行的。

计算中最常用到的平衡常数表达式(8-2)

$$K_a^{\ominus}=\frac{c(H^+)c(Ac^-)}{c(HAc)}$$

更严格地讲，应该用活度表示为

$$K_a^\ominus=\frac{a(H^+)a(Ac^-)}{a(HAc)} \tag{8-43}$$

第 9 章中要涉及的难溶性强电解质溶液，其浓度也很小，也将用浓度代替活度进行计算和讨论。

3. 盐效应

在弱电解质的溶液中，加入与其具有共同离子的强电解质使解离平衡左移，从而降低了弱电解质的解离度。这种影响叫做同离子效应，前面已经讨论过。在 HAc 溶液中加入 NaAc，除了 Ac^- 对 HAc 解离平衡产生同离子效应以外，Na^+ 对平衡也有一定的影响，这种影响称为盐效应。盐效应将使弱电解质的解离度增大。

在例 8-1 中，曾算得 $0.10\ mol\cdot dm^{-3}$ HAc 溶液的解离度 $\alpha=1.34\%$。这是忽略了溶液中离子之间的相互作用，以浓度代替活度的近似结果，或者说成是认为 $f=1.0$ 的近似结果。

向该溶液中加入 NaCl，显然没有同离子效应发生。若使这种溶液中 NaCl 的浓度达到 $0.2\ mol\cdot dm^{-3}$ 时，溶液的离子强度 $I=0.2\ mol\cdot kg^{-1}$。可以知道①此时 $f(H^+)=0.70$，$f(Ac^-)=0.70$，而 HAc 分子受到的影响很小，可以认为其浓度与活度近似相等。故平衡常数表达式为

$$K_a^\ominus=\frac{a(H^+)a(Ac^-)}{a(HAc)}=\frac{f(H^+)c(H^+)\cdot f(Ac^-)c(Ac^-)}{c(HAc)} \tag{8-44}$$

又由于 HAc 的解离度很小，平衡时 $c(HAc)=c_0=0.1\ mol\cdot dm^{-3}$，且 $c(Ac^-)=c(H^+)$，故有

$$c(H^+)=\sqrt{\frac{K_a^\ominus c_0}{f(H^+)f(Ac^-)}}$$

$$=\sqrt{\frac{1.8\times10^{-5}\times0.10}{0.7\times0.7}}\ mol\cdot dm^{-3}=1.9\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}$$

计算结果说明已经有 $1.9\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}$ 的 H^+ 从 HAc 中解离出来，故计算解离度 α 时，应该用 $c(H^+)$ 去求得。故解离度

$$\alpha=\frac{c(H^+)}{c_0}=\frac{1.9\times10^{-3}}{0.1}=1.9\%$$

---

① 活度系数与离子自身的电荷数、离子自身的浓度及离子强度的定量关系在后续物理化学课程中讲授。

这就是说，盐效应使弱电解质的解离度增大。以上计算结果可以简单地解释为：强电解质的加入，增大了溶液的离子强度，使得活度系数 f 偏离 1.0 的程度增大，原来解离出的离子的有效浓度变小，不能与未发生解离的分子保持平衡，只有再解离出部分离子，才能实现平衡。于是实际解离出的离子浓度增加，即弱电解质的解离度增大。

盐效应引起的解离度增大并不显著，在计算中经常忽略由盐效应引起的弱电解质的解离度的变化，尤其是有同离子效应存在时更是如此。

8.3.2　酸碱质子理论

阿仑尼乌斯的电离学说，使人们对酸和碱的认识产生了飞跃。以电离理论为基础去定义酸和碱，去定量地研究酸和碱的强度，使人们对酸和碱的本质有了极为深刻的了解。因此，可以说阿仑尼乌斯的酸碱理论是酸碱理论发展的重要里程碑。这一理论在化学的发展进程中起了巨大的作用，至今这一理论仍在化学各领域中被广泛应用。

但这一理论将对酸和碱的认识局限在水溶液中，对于近来兴起的大量非水体系的研究显得无能为力。

20 世纪 20 年代，丹麦人布朗斯特（Brönsted）和英国人劳里（Lowry）提出的酸碱质子理论，大大地扩大了酸碱的物种范围，使酸碱理论的适用范围扩展到非水体系乃至无溶剂体系。

1. 酸碱定义

酸碱质子理论将能给出质子（H^+）的分子或离子定义为酸；能接受质子的分子或离子定义为碱。例如，HCl，NH_4^+，$H_2PO_4^-$ 等都是质子酸，因为它们都能给出质子；而 NH_3，HPO_4^{2-}，CO_3^{2-}，$[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ 等都是碱，因为它们都能结合质子。判断一种分子或离子是酸还是碱，要结合具体反应来进行，例如在下面反应式

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$$

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

中，左边的物质都是质子酸。这些质子酸在反应中给出质子后，形成的物质都是质子碱。再考察这些反应的逆反应，例如在反应

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

中，NH_3 为质子碱，它结合质子后，形成的物质是质子酸 NH_4^+。

通过上面的酸碱定义及举例，应意识到如下几点：

① 酸和碱均可以是分子、阳离子和阴离子；

② 有的物质在不同的反应中可以是酸，也可以是碱，如 HSO_4^-；

③ 酸和碱之间的关系是

$$酸 \rightleftharpoons 碱 + 质子$$

满足上述关系的一对酸和碱互为共轭酸碱。例如 $HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+$，其中 HAc 是 Ac^- 的共轭酸，而 Ac^- 是 HAc 的共轭碱。

2. 酸碱的强弱及反应的方向

在酸碱质子理论中仍可用解离平衡常数来表示酸和碱的强度。一些酸从强到弱的排列顺序是

$$HCl > H_3O^+ > HF > HAc > NH_4^+ > H_2O \tag{8-45}$$

碱的强弱可以用如下的思路来考虑，Ac^- 是 HAc 的共轭碱，它与 H_2O 发生反应时起碱的作用，结合了质子，生成了酸。这就是前面讲到的水解反应

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^- \qquad K_b^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus}$$

质子碱 Ac^- 的 $K_b^\ominus$ 就是水解平衡常数，而水解平衡常数表达式中的 $K_a^\ominus$ 就是 Ac^- 的共轭酸 HAc 的解离平衡常数。

从 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 的关系可以看出，一对共轭酸碱，其解离平衡常数之积等于定值 $K_w^\ominus$。故酸越强，$K_a^\ominus$ 越大，则其共轭碱越弱，$K_b^\ominus$ 越小。因此，将式(8-45)中这些酸的共轭碱按照碱性从弱到强排列起来，应有

$$Cl^- < H_2O < F^- < Ac^- < NH_3 < OH^- \tag{8-46}$$

阿仑尼乌斯酸碱体系中的一些反应，可以归结为酸碱质子理论中的酸与碱的反应。这些酸与碱反应的实质，是强酸Ⅰ将质子转移给强碱Ⅱ，生成弱酸Ⅱ和弱碱Ⅰ，例如：

强酸的解离反应

$$HCl(强酸Ⅰ) + H_2O(强碱Ⅱ) = H_3O^+(弱酸Ⅱ) + Cl^-(弱碱Ⅰ)$$

酸碱中和反应

$$H_3O^+(强酸Ⅰ) + OH^-(强碱Ⅱ) = H_2O(弱酸Ⅱ) + H_2O(弱碱Ⅰ)$$

再看下面两个反应：

弱酸的解离平衡

$$HAc(弱酸Ⅱ) + H_2O(弱碱Ⅰ) \rightleftharpoons H_3O^+(强酸Ⅰ) + Ac^-(强碱Ⅱ)$$

弱碱的解离平衡

$$H_2O(弱酸Ⅱ) + NH_3(弱碱Ⅰ) \rightleftharpoons NH_4^+(强酸Ⅰ) + OH^-(强碱Ⅱ)$$

这两个反应进行的方向似乎是由弱酸、弱碱生成强酸、强碱，但应该注意到，该反应进行的程度很小。热力学理论可以说明，当 H_2O，NH_3，NH_4^+ 和 OH^- 均以标准状态浓度共存时，反应进行的方向是从右向左，即由强酸、强碱生成弱酸、弱碱。

下面的几个反应在阿仑尼乌斯酸碱体系中分别属于水解和水的自耦解离。只要能判断出酸碱的强弱，反应进行的方向也就清楚了。

$$H_2O + Ac^- \rightleftharpoons HAc + OH^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

酸碱反应中标号相同的一对酸和碱，如强酸Ⅰ和弱碱Ⅰ，弱酸Ⅱ和强碱Ⅱ分别具有共轭关系。

酸碱质子理论的优越性在于它不仅适用于水溶液体系，还适用于所有含质子的非水溶剂所形成的溶液体系。常见的无机非水质子溶剂有液氨、冰醋酸和液态 HF 等。

液氨的自耦解离也可以表示为酸碱的质子转移反应：

$$NH_3(弱酸Ⅱ) + NH_3(弱碱Ⅰ) \rightleftharpoons NH_4^+(强酸Ⅰ) + NH_2^-(强碱Ⅱ)$$

高氯酸在冰醋酸中的解离平衡也可以表示为质子转移反应：

$$HClO_4(弱酸Ⅱ) + HAc(弱碱Ⅰ) \rightleftharpoons H_2Ac^+(强酸Ⅰ) + ClO_4^-(强碱Ⅱ)$$

强酸 $HClO_4$，H_2SO_4，HCl 在 H_2O 中完全解离，水拉平了这些强酸给出质子的能力，因此在水中不能分辨出这些酸的强弱。但是以酸碱质子理论的思考方式，将这些强酸放在比 H_2O 难接受质子的溶剂中，如使用冰醋酸作溶剂，就可以分辨出它们给出质子能力的强弱了。见下面数据：

$$HClO_4 + HAc \rightleftharpoons ClO_4^- + H_2Ac^+ \qquad pK_a^\ominus = 4.87$$

$$H_2SO_4 + HAc \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2Ac^+ \qquad pK_a^{\ominus} = 7.24$$

$$HCl + HAc \rightleftharpoons Cl^- + H_2Ac^+ \qquad pK_a^{\ominus} = 8.9$$

结果表明 $HClO_4$ 给出 H^+ 的能力最强，其次是 H_2SO_4，再次是盐酸。对于这 3 种酸，冰醋酸是区分试剂，对其酸性的强弱具有区分效应；而 H_2O 是拉平试剂，具有拉平效应。对大多数较弱的酸来说，其区分试剂是 H_2O，可以根据它们在 H_2O 中解离平衡常数的大小比较其酸性的强弱。

酸碱质子理论也称为布朗斯特-劳里酸碱理论，该理论扩充了酸碱的范围，并适于在非水的质子溶剂中应用。但该理论不能适用于不含质子的物质，对于无质子转移的反应也不能进行研究。这是酸碱质子理论的不足之处。

8.3.3 酸碱溶剂体系理论

阿伦尼乌斯的酸碱理论建立在水溶液的基础上。溶剂 H_2O 的自耦解离产生 H^+ 和 OH^-，酸碱的定义就是从 H^+ 和 OH^- 出发的。酸碱质子理论扩充酸碱的范围，可以适于非水的质子溶剂，但是对于无质子转移的反应，对于非质子溶剂当然显得无能为力。

也是在 20 世纪 20 年代，布朗斯特和劳里提出酸碱质子理论之后，卡迪(Cady)和埃尔西(Elsey)提出酸碱溶剂体系理论。

在酸碱溶剂体系理论中，最需要关注的问题就是溶剂的自耦解离。最常见的质子溶剂液氨与 H_2O，它们的自耦解离均产生一对特征离子：

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(\text{特征阳离子}) + OH^-(\text{特征阴离子})$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+(\text{特征阳离子}) + NH_2^-(\text{特征阴离子})$$

一些无机非质子溶剂也有自耦解离，如溶剂 N_2O_4 和 SO_2 分别以如下方式自耦解离：

$$N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+(\text{特征阳离子}) + NO_3^-(\text{特征阴离子})$$

$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+}(\text{特征阳离子}) + SO_3^{2-}(\text{特征阴离子})$$

酸碱溶剂体系理论认为，在一种溶剂中能解离出该溶剂的特征阳离子或者能增大特征阳离子的浓度的物质称为酸；同样理解在一种溶剂中能解离出该溶剂的特征阴离子或者能增大特征阴离子的浓度的物质称为碱。

液氨为溶剂，铵盐如 NH_4Cl 等为酸，因为它能提供 NH_4^+；而氨基化合物，如 $NaNH_2$ 等则为碱，因为它能提供 NH_2^-。NH_4Cl 与 $NaNH_2$ 之间的反应

$$NH_4Cl + NaNH_2 \xlongequal{} NaCl + 2NH_3$$

是酸碱溶剂体系理论的酸碱中和反应。

液态 SO_2 为溶剂时，亚硫酰基化合物如 $SOCl_2$ 等为酸，因为它能提供该溶剂的特征阳离子 SO^{2+}：

$$SOCl_2 \xlongequal{} SO^{2+} + 2Cl^-$$

而亚硫酸盐，如 Cs_2SO_3 等则为碱，因为它能提供该溶剂的特征阴离子 SO_3^{2-}。$SOCl_2$ 与 Cs_2SO_3 之间的反应

$$SOCl_2 + Cs_2SO_3 \xlongequal{} 2CsCl + 2SO_2$$

是酸碱中和反应。

酸碱溶剂体系理论在解释非水体系的酸碱反应方面是成功的。若溶剂是水，该理论则还原成阿仑尼乌斯的酸碱理论，体系的特征阳离子是 H^+，而特征阴离子是 OH^-。

酸碱溶剂体系理论的局限性，在于它只适用于能发生自耦解离的溶剂体系，对于烃类、醚类及酯类等难以自耦解离的溶剂就不能发挥作用了。这里介绍酸碱溶剂体系理论，其目的并不在于这种理论自身有多么重要，值得学习的是科学工作者如何从复杂的形形色色的事务中抽象出其共性的思维方法。

8.3.4　酸碱电子理论

1923 年，美国人路易斯提出了酸碱电子理论。酸碱电子理论认为，凡是可以接受电子对的物质称为酸，凡是可以给出电子对的物质称为碱。它认为酸碱反应的实质是形成配位键生成酸碱配位化合物的过程。

这种酸碱的定义涉及物质的微观结构，使酸碱理论与物质结构产生了有机的联系。

下列各种物质均可以接受电子对，属于酸：

$$H^+,\quad Cu^{2+},\quad Ag^+,\quad BF_3$$

而下面各种物质均可以给出电子对，属于碱：

$$OH^-\ \left[:\ddot{\underset{..}{O}}:H\right]^-,\quad NH_3\ \left(H:\ddot{\underset{\underset{H}{..}}{N}}:H\right),\quad F^-\ \left[:\ddot{\underset{..}{F}}:\right]^-$$

酸与碱之间可以反应，如：

$$\underset{\text{酸}}{Cu^{2+}} + \underset{\text{碱}}{4NH_3} = \underset{\text{酸碱配位化合物}}{\left[\begin{array}{c} NH_3 \\ \downarrow \\ H_3N \rightarrow Cu \leftarrow NH_3 \\ \uparrow \\ NH_3 \end{array}\right]^{2+}}$$

$$\underset{\text{酸}}{BF_3} + \underset{\text{碱}}{F^-} = \underset{\text{酸碱配位化合物}}{[BF_4]^-}$$

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

这些反应的本质是路易斯酸接受了路易斯碱的电子对，生成酸碱配位化合物。

除酸与碱之间的反应之外，还有取代反应，如：

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ = Cu^{2+} + 4NH_4^+$$

酸碱配位化合物$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$中的酸 Cu^{2+}，被另一种酸 H^+取代，形成一种新的酸碱配位化合物 NH_4^+。这种取代反应称为酸取代反应。

$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$ 也属于酸取代反应，酸 H^+取代了酸碱配位化合物 $Fe(OH)_3$ 中的酸 Fe^{3+}，形成了新的酸碱配位化合物 H_2O。

在下面的取代反应中，碱 OH^-取代了酸碱配位化合物$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$中的碱 NH_3，形成新的酸碱配位化合物 $Cu(OH)_2$：

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2 + 4NH_3$$

这种反应称为碱取代反应。

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$$

上述两个反应的实质，是两种酸碱配位化合物中的酸碱互相交叉取代，生成两种新的酸碱配位化合物。这种取代反应称为双取代反应。

在酸碱电子理论中，一种物质究竟属于酸还是属于碱，应该在具体的反应中确定。在反应中接受电子对的是酸，给出电子对的是碱。

酸碱电子理论也称为路易斯酸碱理论。按照这一理论，几乎所有的阳离子都能起酸的作用，阴离子都能起碱的作用，绝大多数的物质都能归为酸、碱或酸碱配位化合物。而且大多数反应都可以归为酸碱之间的反应或酸、碱与酸碱配

位化合物之间的反应。可见这一理论的适应面极广。也正是这一优点，决定了该理论中酸碱的特征不明显，这也正是酸碱电子理论的不足之处。

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 科学家简介——休克尔 ▶ 酸式盐溶液中 H^+ 浓度的计算 ▶ 酸碱理论——正负离子理论和 Lux-Flood 酸碱理论 ▶ 超酸和魔酸 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容
▶ 视频——盐的水解（双水解：饱和碳酸钠和饱和硫酸铝反应）	

总结与思考题

8-1　解离平衡常数和解离度有何区别与联系？水解平衡常数和水解度有何区别与联系？解离平衡常数和水解平衡常数有何区别与联系？

8-2　一元弱酸、弱碱水溶液中 $c(H^+)$ 或 $c(OH^-)$ 如何求算？其近似计算公式的使用条件是什么？

8-3　多元酸水溶液中 $c(H^+)$ 如何求算？-1 价酸根和-2 价酸根的浓度如何求算？

8-4　什么是同离子效应？什么是盐效应？缓冲溶液的作用机理与哪种效应有关？酸碱指示剂的作用机理是什么？

8-5　$NaHCO_3$ 在水溶液中既要发生水解：

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

又要进一步解离：

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$

参考 8.2.2 小节中水解度和水解平衡的计算中关于双水解过程的讨论，试推导求算 $NaHCO_3$ 水溶液 $c(H^+)$ 的公式，并说明公式成立的条件。

8-6　简述德拜-休克尔提出的强电解质溶液理论的基本内容。正确理解离子强度、活

度、活度系数和盐效应等概念。

8-7 简述酸碱质子理论、酸碱溶剂体系理论和酸碱电子理论的基本内容。

习题

8-1 查附录获取所需酸碱的解离平衡常数，并计算下列溶液的 pH。

(1) 0.10 mol·dm^{-3} $NH_3 \cdot H_2O$；

(2) 20.0 cm^3 0.100 mol·dm^{-3} HAc 溶液加 20.0 cm^3 水稀释；

(3) 10.0 dm^3 纯水中加入 1.0 cm^3 1.0×10^{-3} mol·dm^{-3}盐酸；

(4) 50 cm^3 0.20 mol·dm^{-3} $NH_3 \cdot H_2O$ 和 50 cm^3 0.20 mol·dm^{-3}盐酸的混合溶液；

(5) 50 cm^3 0.40 mol·dm^{-3} NaAc 溶液和 50 cm^3 0.10 mol·dm^{-3}盐酸的混合溶液；

(6) 0.20 mol·dm^{-3} H_2SO_4 溶液和 0.40 mol·dm^{-3} Na_2SO_4 溶液等体积混合后所得溶液；

(7) 100 cm^3 0.25 mol·dm^{-3} NaH_2PO_4 溶液和 50 cm^3 0.35 mol·dm^{-3} Na_2HPO_4 溶液混合后所得溶液。

8-2 已知 HAc 的解离平衡常数 $K_a^{\ominus} = 1.8\times10^{-5}$，试求 0.010 mol·dm^{-3} HAc 溶液的 $c(H^+)$、pH 和解离度。

8-3 已知 1.0 mol·dm^{-3} $NH_3 \cdot H_2O$ 的 $c(OH^-)$为 4.24×10^{-3} mol·dm^{-3}，试求 $NH_3 \cdot H_2O$ 的解离平衡常数。

8-4 298 K 时，测得 0.100 mol·dm^{-3}氢氟酸的 $c(H^+)$为 7.63×10^{-3}mol·dm^{-3}，试求反应

$$HF(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + F^-(aq)$$

的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$值。

8-5 三元酸砷酸 H_3AsO_4的解离平衡常数 $K_1 = 5.5\times10^{-3}$，$K_2 = 1.7\times10^{-7}$，$K_3 = 5.1\times10^{-12}$，试求多大起始浓度的 H_3AsO_4可使 $c(AsO_4^{3-}) = 4.0\times10^{-17}$ mol·dm^{-3}？

8-6 已知 $NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b^{\ominus} = 1.8\times10^{-5}$，现有 1.0 dm^3 0.10 mol·dm^{-3}$NH_3 \cdot H_2O$，试求：

(1) $NH_3 \cdot H_2O$ 的 $c(H^+)$；

(2) 加入 10.7 g NH_4Cl 后，溶液的 $c(H^+)$（假设加入 NH_4Cl 后溶液体积的变化可以忽略不计）；

(3) 加入 NH_4Cl 后，$NH_3 \cdot H_2O$ 的解离度缩小到原来的多少分之一。

8-7 向 0.10 mol·dm^{-3}二元酸草酸 $H_2C_2O_4$ 溶液中滴加 NaOH 溶液至 pH = 6.00，试求溶液中 $H_2C_2O_4$，$HC_2O_4^-$和 $C_2O_4^{2-}$的浓度。已知 $H_2C_2O_4$的 $K_1 = 5.4\times10^{-2}$，$K_2 = 5.4\times10^{-5}$。

8-8 已知 HSO_4^- 的解离平衡常数为 1.0×10^{-2}，试求 0.010 mol·dm^{-3} H_2SO_4 溶液的$c(H^+)$和 pH。

8-9 将 0.10 mol·dm^{-3}HAc 溶液和 0.10 mol·dm^{-3}HCN 溶液等体积混合，试计算此溶液的$c(H^+)$，$c(Ac^-)$和 $c(CN^-)$。已知 HAc 的 $K_a^{\ominus} = 1.8\times10^{-5}$，HCN 的 $K_a^{\ominus} = 6.2\times10^{-10}$。

8-10 将 1.00 mol·dm^{-3}HAc 溶液和 1.00 mol·dm^{-3}氢氟酸等体积混合，若已知 HAc 的 $K_a^{\ominus} = 1.8\times10^{-5}$，HF 的 $K_a^{\ominus} = 6.3\times10^{-4}$，试计算此溶液的 $c(H^+)$，$c(Ac^-)$和 $c(F^-)$。

8-11　拟配制 pH = 10 的缓冲溶液，如何参考下列信息选择缓冲对？并计算其配比。

	$pK_a^\ominus$
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	2.15
$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	3.14
$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$	4.76
$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	6.35
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	10.33
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	12.32

8-12　拟配制 1 dm^3 pH 为 5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液，为保证缓冲容量，要求 HAc 及其共轭碱的浓度之和为 2 $mol \cdot dm^{-3}$，试求需要 17 $mol \cdot dm^{-3}$ 冰醋酸和 6 $mol \cdot dm^{-3}$ NaOH 溶液各多少？需加水多少？已知 HAc 的 $K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$。

8-13　某一元弱酸的钠盐（NaX）溶液浓度为 0.2 $mol \cdot dm^{-3}$，若已知其 pH = 9，试求算该弱酸 HX 的解离平衡常数 $K_a^\ominus$。

8-14　已知 HF 的 $K_a^\ominus = 6.3 \times 10^{-4}$，试求 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$ NaF 溶液的 pH 和水解度。

8-15　已知 $K_a^\ominus = 4.0 \times 10^{-5}$ 的某弱酸 HA，其溶液的 pH 与将 2.0 cm^3 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$ 盐酸加入 48.0 cm^3 水中所形成溶液的 pH 相同，试计算此弱酸溶液的浓度。若 NaA 溶液的 pH = 9.00，则此弱酸盐溶液的浓度是多少？

8-16　已知 0.010 $mol \cdot dm^{-3}$ $NaNO_2$ 溶液中 $c(H^+) = 2.1 \times 10^{-8}$ $mol \cdot dm^{-3}$。试计算 $NaNO_2$ 的水解度及 HNO_2 的解离平衡常数 $K^\ominus$。

8-17　已知 H_2S 的 $K_1 = 1.1 \times 10^{-7}$，$K_2 = 1.3 \times 10^{-13}$，试求 0.20 $mol \cdot dm^{-3}$ Na_2S 溶液的 $c(Na^+)$，$c(S^{2-})$，$c(HS^-)$，$c(OH^-)$，$c(H_2S)$ 和 $c(H^+)$。

8-18　指出下列各反应式中的所有共轭酸碱关系，并从本书附录 11 中查出酸（或碱）的 $K_a^\ominus$（或 $K_b^\ominus$），再计算出其共轭碱（或酸）的 $K_b^\ominus$（或 $K_a^\ominus$）。

(1) $HSO_4^- + OH^- \xlongequal{} SO_4^{2-} + H_2O$

(2) $PO_4^{3-} + H_2O \xlongequal{} HPO_4^{2-} + OH^-$

(3) $CO_3^{2-} + H_2O \xlongequal{} HCO_3^- + OH^-$

(4) $NH_3 + H_2S \xlongequal{} NH_4^+ + HS^-$

8-19　150 cm^3 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$ HAc 溶液和 50 cm^3 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$ NaOH 溶液混合，若已知 HAc 的 $pK_a^\ominus = 4.76$，试求混合溶液的 $c(H^+)$。

8-20　用强碱滴定某一元弱酸，在加入 3.50 cm^3 碱液时，体系的 pH = 4.15；在加入 5.70 cm^3 碱液时，体系的 pH = 4.44。试求该弱酸的解离平衡常数。

8-21　NH_4Cl 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 的混合溶液，其 pH = 9.5，已知 $NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$。若溶液的 $c(NH_4^+)$ 为 5.0 $mol \cdot dm^{-3}$，试求溶液的 $c(NH_3 \cdot H_2O)$。

8-22 80 cm^3 1.0 $mol \cdot dm^{-3}$某一元弱酸与 50 cm^3 0.40 $mol \cdot dm^{-3}$ NaOH 溶液混合后，再稀释至 250 cm^3，所得溶液的 pH = 2.72，试求该弱酸的解离平衡常数。

8-23 甲溶液为一元弱酸，其 $c(H^+) = a\ mol \cdot dm^{-3}$，乙溶液为该一元弱酸的钠盐溶液，其 $c(H^+) = b\ mol \cdot dm^{-3}$。当上述甲溶液与乙溶液等体积混合后，测得其 $c(H^+) = c\ mol \cdot dm^{-3}$，试求该一元弱酸的解离平衡常数 $K_a^\ominus$ 值。

第 8 章习题参考答案

沉淀溶解平衡

目　录

9.1 溶度积常数 …… 306
9.1.1 沉淀溶解平衡的实现 …… 306
1. 动态平衡状态 …… 306
2. 溶度积常数 …… 307
9.1.2 溶度积原理 …… 307
9.1.3 盐效应对溶解度的影响 …… 308
9.1.4 溶度积常数和溶解度的关系 …… 309
9.1.5 同离子效应对溶解度的影响 …… 310
9.2 沉淀生成的计算与应用 …… 310
9.3 沉淀的溶解和转化 …… 313
9.3.1 沉淀在酸中的溶解 …… 313
9.3.2 沉淀的转化 …… 315
拓展学习资源 …… 317
总结与思考题 …… 317
习题 …… 317

第 9 章

沉淀溶解平衡

本章研究的对象,是难溶性的强电解质。难溶性表明溶液的浓度很低;强电解质意味着溶液中存在的是离子。所以这里的平衡,是难溶性的强电解质与其溶解后生成的离子之间的平衡。AgCl 属于难溶性的强电解质,它在水中少量溶解后,解离成 Ag^+ 和 Cl^-。该沉淀溶解平衡的化学反应方程式可以写成

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

左边是固相,右边是水溶液相。这是难溶性强电解质沉淀溶解平衡的特点。

中学阶段,把物质在 100 g 水中溶解的质量定义为该物质的溶解度。在本章中,用难溶性强电解质在水中溶解部分所形成的溶液的浓度,表示该物质的溶解度,故溶解度的单位是浓度单位——$mol \cdot dm^{-3}$。由于溶解部分完全解离成离子,所以这种溶解度要通过离子浓度得以体现。

9.1 溶度积常数

9.1.1 沉淀溶解平衡的实现

1. 动态平衡状态

把固体 AgCl 放到水中,它将与水分子发生作用。H_2O 是一种极性分子,一些水分子的正极与固体表面上的阴离子 Cl^- 相互吸引,而另一些水分子的负极与固体表面上的阳离子 Ag^+ 相互吸引。这种相互作用使得一部分 Ag^+ 和 Cl^- 成为水合离子,脱离固体表面进入溶液,从而完成溶解过程。同时,随着溶液中 Ag^+ 和 Cl^- 的不断增多,其中一些水合 Ag^+ 和 Cl^- 在运动中受固体表面的吸引,重新析出到固体表面上来,这就是沉淀过程。

当溶解过程产生的 Ag^+ 和 Cl^- 的数目与沉淀过程消耗的 Ag^+ 和 Cl^- 的数目相同,即两个过程进行的速率相等时,便达到沉淀溶解平衡。平衡建立后,溶液中离子的浓度不再改变,但两个过程仍在各自独立地不断进行,所以沉淀溶解平衡

像所有化学平衡一样，属于动态平衡。

2. 溶度积常数

在溶液中存在的沉淀溶解平衡，如固体 AgCl 与 Ag^+，Cl^-之间的平衡，可以表示成

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

该平衡的平衡常数表达式为

$$K^{\ominus} = a(Ag^+)a(Cl^-) \tag{9-1}$$

由于反应方程式的左侧是固体，所以平衡常数表达式是离子活度乘积的形式。这种能够反映出物质溶解性质的乘积形式的平衡常数，称为溶度积常数，经常用 $K_{sp}^{\ominus}$ 表示。本章讨论的难溶性强电解质的溶液，都是极稀的溶液，可以近似地认为其活度系数 f 均为 1，可用浓度代替活度。故上述沉淀溶解平衡的 $K_{sp}^{\ominus}$ 可以表示为

$$K_{sp}^{\ominus} = c(Ag^+)c(Cl^-) \tag{9-2}$$

作为平衡常数的 $K_{sp}^{\ominus}$，其大小与浓度无关。只要体系实现沉淀溶解平衡，有关物质的浓度就必然满足类似于式(9-2)所示关系。如反应

$$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$$

达到平衡时，必然有

$$K_{sp}^{\ominus}(ZnS) = c(Zn^{2+})c(S^{2-})$$

若反应

$$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$$

达到平衡，则有

$$K_{sp}^{\ominus}(PbCl_2) = c(Pb^{2+})[c(Cl^-)]^2$$

与其他平衡常数一样，$K_{sp}^{\ominus}$也随温度变化而改变。

9.1.2 溶度积原理

有了平衡常数 $K_{sp}^{\ominus}$，就可以利用比较反应商 Q 和 $K^{\ominus}$的大小的方法来判断难溶性强电解质溶液中沉淀溶解反应进行的方向。这种方法在第 4 章化学平衡中曾学习过。某溶液中有如下反应

$$A_aB_b(s) \rightleftharpoons a\,A^{b+}(aq) + b\,B^{a-}(aq) \tag{9-3}$$

其中 A_aB_b 为难溶性强电解质，某时刻其反应商 Q 可以表示为

$$Q=[c(A^{b+})]^a[c(B^{a-})]^b \tag{9-4}$$

式中 $c(A^{b+})$ 和 $c(B^{a-})$ 分别表示该时刻离子的非平衡浓度。由于反应式的左边为固体物质，所以这里的反应商实际上也是与平衡常数相似的乘积形式。

当 $Q > K_{sp}^{\ominus}$ 时，沉淀从溶液中析出，式(9-3)所示的反应逆向进行；

当 $Q = K_{sp}^{\ominus}$ 时，饱和溶液与沉淀物平衡；

当 $Q < K_{sp}^{\ominus}$ 时，溶液不饱和，若体系中有沉淀物，则沉淀物将发生溶解，式(9-3)所示的反应正向进行。

这就是溶度积原理，经常用它来判断沉淀的生成和溶解。现将部分难溶性强电解质的 $K_{sp}^{\ominus}$ 值列于表 9-1 中，以便对这些物质的溶解性能有一个初步的认识。更多难溶性强电解质的 $K_{sp}^{\ominus}$ 值，可参考本书附录 12。

表 9-1　部分难溶性强电解质的 $K_{sp}^{\ominus}$ 值

化合物	$K_{sp}^{\ominus}$	化合物	$K_{sp}^{\ominus}$
AgBr	5.4×10^{-13}	$Fe(OH)_3$	2.8×10^{-39}
AgCl	1.8×10^{-10}	FeS	6.3×10^{-18}
AgI	8.5×10^{-17}	LiF	1.8×10^{-3}
Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}	$Mg(OH)_2$	5.6×10^{-12}
Ag_2S	6.3×10^{-50}	MnS	2.5×10^{-13}
$BaCO_3$	2.6×10^{-9}	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}
$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	$PbCrO_4$	2.8×10^{-13}
$BaCrO_4$	1.2×10^{-10}	$Pb(OH)_2$	1.4×10^{-15}
$CaCO_3$	2.8×10^{-9}	$PbSO_4$	2.5×10^{-8}
CaF_2	5.3×10^{-9}	PbS	8.0×10^{-28}
CdS	8.0×10^{-27}	$SrCrO_4$	2.2×10^{-5}
$Cr(OH)_3$	6.3×10^{-31}	SrF_2	4.3×10^{-9}
CuS	6.3×10^{-36}	$SrSO_4$	3.4×10^{-7}
CuI	1.3×10^{-12}	ZnS(β)	2.5×10^{-22}
$Fe(OH)_2$	4.9×10^{-17}	$Zn(OH)_2$	3×10^{-17}

9.1.3　盐效应对溶解度的影响

配制溶液或进行化学反应，有时候计算的 Q 已略大于 $K_{sp}^{\ominus}$，但尚未观察到有沉淀生成。这可能是由于 Q 是按浓度计算的而不是按活度计算的。例如，当

$c(Ag^+)c(Cl^-)$略大于 $K_{sp}^{\ominus}$ 时，按 $a(Ag^+)a(Cl^-)$计算，则可能 Q 仍然略小于 $K_{sp}^{\ominus}$，故沉淀不能生成。当溶液中离子的浓度偏大，溶液的离子强度偏大时，活度系数 f 偏离 1.0 的程度略大，溶解出的离子的有效浓度变小，故活度之积小于溶度积。这种现象可以认为是盐效应使溶解度增大所导致的。

向饱和 AgCl 溶液中加入 KNO_3 固体，KNO_3 全部解离成 K^+ 和 NO_3^-，结果溶液的离子强度增大，使 Ag^+ 和 Cl^- 的活度降低，于是导致 $a(Ag^+)a(Cl^-)<K_{sp}^{\ominus}$。这时若有 AgCl 固体与离子共存，它将继续溶解以保持平衡。这说明盐效应使 AgCl 的溶解度增大。

盐效应引起的溶解度的变化很小，一般情况下不予考虑。

即使活度之积已经略大于溶度积，也可能观察不到沉淀的生成，因为溶液可能以过饱和状态存在。由于没有结晶中心存在，过饱和溶液中暂时尚不能析出固相，故观察不到沉淀的生成。此外，人眼的观察能力有限，故溶液中产生的沉淀量过少时，也可能观察不到。

9.1.4 溶度积常数和溶解度的关系

溶度积常数 $K_{sp}^{\ominus}$ 从平衡常数角度表示难溶物溶解的程度。溶解度——难溶物饱和溶液的浓度——也可以表示难溶物溶解的程度，两者之间有着必然的联系。

例 9-1 已知 AgCl 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.8\times10^{-10}$，求 AgCl 的溶解度。

解：

	$AgCl \rightleftharpoons$	Ag^+	+	Cl^-
起始相对浓度		0		0
平衡相对浓度		x		x

x 表示 Ag^+ 和 Cl^- 的相对浓度，其量纲为 1。本章中的一些例题均用这种表示方法。

$$K_{sp}^{\ominus}=c(Ag^+)c(Cl^-)=x^2=1.8\times10^{-10}$$

$$x=1.3\times10^{-5}$$

故 AgCl 的溶解度为 $1.3\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$。

从例 9-1 看出，溶解度与 $K_{sp}^{\ominus}$ 之间的换算，关键在于找出难溶性强电解质溶解得到的离子浓度与溶解度之间的关系。本例中平衡时的 $c(Ag^+)$ 和 $c(Cl^-)$ 均等于 AgCl 的溶解度。

例 9-2 已知某温度下 Ag_2CrO_4 的溶解度为 $6.50\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$，求 Ag_2CrO_4 的 $K_{sp}^{\ominus}$。

解：

	$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons$	$2Ag^+$	+	CrO_4^{2-}
平衡相对浓度		$2x$		x

饱和溶液中 $c(CrO_4^{2-})$ 可以代表 Ag_2CrO_4 的溶解度，而 $c(Ag^+)$ 则是 Ag_2CrO_4 溶解度的两倍。

$$K_{sp}^{\ominus}=[c(Ag^{+})]^2c(CrO_4^{2-})=(2x)^2x=4x^3$$
$$=4\times(6.50\times10^{-5})^3=1.10\times10^{-12}$$

从上面两个例子看到，$K_{sp}^{\ominus}$和溶解度之间具有明确的换算关系。同时也看到，尽管两者均表示难溶物的溶解性质，但 $K_{sp}^{\ominus}$ 大的其溶解度不一定就大。例子中 AgCl 的 $K_{sp}^{\ominus}$比 Ag_2CrO_4 的 $K_{sp}^{\ominus}$大些，但 AgCl 的溶解度却比 Ag_2CrO_4 的溶解度小。为什么同样可以定量表示物质溶解性能的 $K_{sp}^{\ominus}$ 和溶解度，在大小关系上却不一致呢？其原因是 AgCl 的阴、阳离子数目之比为 1 : 1，而 Ag_2CrO_4 的为 1 : 2，故 $K_{sp}^{\ominus}$ 与溶解度的关系会出现上述情形。不难得出结论，只要两种难溶物具有相同的阴、阳离子个数比，其 $K_{sp}^{\ominus}$和溶解度的大小关系就会一致。

9.1.5　同离子效应对溶解度的影响

例 9-3　求在 1.0 mol·dm^{-3}盐酸中，AgCl 固体的溶解度。已知 AgCl 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.8\times10^{-10}$。

解：在 1.0 mol·dm^{-3}盐酸中，有

	AgCl ⇌ Ag^+	+	Cl^-
起始相对浓度	0		1.0
平衡相对浓度	x		$1.0+x$

达到饱和时 $c(Ag^+)$可以代表 AgCl 的溶解度：

$$K_{sp}^{\ominus}=c(Ag^+)c(Cl^-)=x(1.0+x)$$

从例 9-1 得到，纯水中 AgCl 的溶解度为 1.3×10^{-5} mol·dm^{-3}，故本例中有

$$x\ll1.0,\quad 所以\ 1.0+x\approx1.0$$
$$x=K_{sp}^{\ominus}=1.8\times10^{-10}$$

故在 1.0 mol·dm^{-3}盐酸中，AgCl 的溶解度为 1.8×10^{-10} mol·dm^{-3}。

这个溶解度仅是 AgCl 在纯水中溶解度 1.3×10^{-5}mol·dm^{-3}的$\frac{1}{72000}$。在难溶性强电解质的溶液中，加入与其具有相同离子的强电解质，将使难溶性强电解质的溶解度减小，这一作用称为同离子效应。

影响难溶物溶解度的因素很多，除盐效应和同离子效应外，更多影响因素可查阅本章“拓展学习资源”。

9.2　沉淀生成的计算与应用

根据溶度积原理，当溶液中 $Q>K_{sp}^{\ominus}$ 时，将有沉淀生成。

例 9-4 向 1.0×10^{-2} mol·dm^{-3} $CdCl_2$ 溶液中通入 H_2S 气体，试计算：

(1) 开始有 CdS 沉淀生成时的 $c(S^{2-})$；

(2) Cd^{2+}沉淀完全时的 $c(S^{2-})$。

已知 CdS 的 $K_{sp}^{\ominus}=8.0\times10^{-27}$。

解：(1) 由

$$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+}+S^{2-}$$

得

$$K_{sp}^{\ominus}=c(Cd^{2+})c(S^{2-})$$

故

$$c(S^{2-})=\frac{K_{sp}^{\ominus}}{c(Cd^{2+})}=\frac{8.0\times10^{-27}}{1.0\times10^{-2}}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}=8.0\times10^{-25}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

即当 $c(S^{2-})=8.0\times10^{-25}$ mol·dm^{-3}时，开始有 CdS 沉淀生成。

(2) 一般情况下，离子与沉淀剂生成沉淀物后在溶液中的残留浓度低于 1.0×10^{-5} mol·dm^{-3}时，则认为该离子已被沉淀完全。

依题意，$c(Cd^{2+})=1.0\times10^{-5}$时的 $c(S^{2-})$ 为所求。

$$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+}+S^{2-}$$

$$K_{sp}^{\ominus}=c(Cd^{2+})c(S^{2-})$$

故

$$c(S^{2-})=\frac{K_{sp}^{\ominus}}{c(Cd^{2+})}=\frac{8.0\times10^{-27}}{1.0\times10^{-5}}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}=8.0\times10^{-22}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

即当 $c(S^{2-})=8.0\times10^{-22}$ mol·dm^{-3}时，Cd^{2+}已被沉淀完全。

使用与例 9-4 相同的计算方法，根据 $K_{sp}^{\ominus}(FeS)=6.3\times10^{-18}$，可得使 1.0×10^{-2} mol·dm^{-3} Fe^{2+}开始沉淀的 $c(S^{2-})$ 等于 6.3×10^{-16} mol·dm^{-3}，而当 $c(S^{2-})=6.3\times10^{-13}$ mol·dm^{-3}时，Fe^{2+}已被沉淀完全。这些数据说明，当溶液中同时存在适当浓度的 Cd^{2+}和 Fe^{2+}时，可以通过控制体系中 $c(S^{2-})$的做法使 Cd^{2+}沉淀而 Fe^{2+}保留在溶液中，从而实现分离 Cd^{2+}和 Fe^{2+}的目的。

控制体系中 $c(S^{2-})$是采用在一定 pH 体系中通 H_2S 气体来实现的。通过对下面例 9-5 的分析，会有一个较明确的认识。

例 9-5 向 0.10 mol·dm^{-3} $FeCl_2$ 溶液中通 H_2S 气体至饱和（浓度约为 0.10 mol·dm^{-3}）时，溶液中刚好有 FeS 沉淀生成，求此时溶液的 $c(H^+)$。已知 FeS 的 $K_{sp}^{\ominus}=6.3\times10^{-18}$；$H_2S$ 的 $K_1=1.1\times10^{-7}$，$K_2=1.3\times10^{-13}$。

分析：例 9-4 只涉及沉淀溶解平衡，此题涉及沉淀平衡和弱酸解离平衡的同时平衡。溶液中的 $c(H^+)$将影响 H_2S 解离出的 $c(S^{2-})$，而 S^{2-}又要与 Fe^{2+}共处于沉淀溶解平衡之中。于是可先求出与 0.10 mol·dm^{-3} Fe^{2+}共存的 $c(S^{2-})$，再求出与饱和 H_2S 及 S^{2-}平衡的 $c(H^+)$。

解：

$$FeS \rightleftharpoons Fe^{2+}+S^{2-}$$

$$K_{sp}^{\ominus}=c(Fe^{2+})c(S^{2-})$$

故 $$c(S^{2-})=\frac{K_{sp}^{\ominus}}{c(Fe^{2+})}=\frac{6.3\times10^{-18}}{0.10}\ mol\cdot dm^{-3}=6.3\times10^{-17}\ mol\cdot dm^{-3}$$

又有平衡 $$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

$$K_1K_2=\frac{[c(H^+)]^2c(S^{2-})}{c(H_2S)}$$

故 $$c(H^+)=\sqrt{\frac{K_1K_2c(H_2S)}{c(S^{2-})}}$$

$$=\sqrt{\frac{1.1\times10^{-7}\times1.3\times10^{-13}\times0.10}{6.3\times10^{-17}}}\ mol\cdot dm^{-3}=4.8\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}$$

所以此时溶液的 $c(H^+)=4.8\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}$。

这样大的 H^+ 浓度当然不会是通入的 H_2S 造成的，只能是 $FeCl_2$ 溶液原有的。如果原来 $FeCl_2$ 溶液的酸性再强一些，即 $c(H^+)$ 再大一些，那么即使 H_2S 饱和也不会有足够浓度的 S^{2-} 致使 FeS 沉淀生成。

根据一些硫化物的溶度积常数，通过计算可得如下结论：若在一定浓度的盐酸中通入 H_2S 气体，其中 Pb^{2+}，Bi^{3+}，Cu^{2+}，Cd^{2+}，Hg^{2+}，As^{3+}，Sb^{3+} 和 Sn^{2+} 等离子将生成硫化物沉淀，而 Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 等离子继续保留在溶液中。这是硫化氢系统法定性分析阳离子的基础，在学习元素化学时将得到具体应用。

如果一种溶液中同时含有 Fe^{3+} 和 Mg^{2+}，当慢慢滴入氨水时，刚开始只生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀；加入的氨水到一定量时才出现 $Mg(OH)_2$ 沉淀。这种先后沉淀的现象，称为分步沉淀。沉淀析出的顺序既与 $K_{sp}^{\ominus}$ 大小有关，也与沉淀物中阴、阳离子个数比有关。

利用调节体系 pH 的方法，可以通过分步沉淀分离溶液中的某些离子。

例 9-6 溶液中 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 的浓度都为 $0.01\ mol\cdot dm^{-3}$，求使 Fe^{3+} 沉淀完全而 Mg^{2+} 不沉淀的 pH 范围。已知 $K_{sp}^{\ominus}[Fe(OH)_3]=2.8\times10^{-39}$，$K_{sp}^{\ominus}[Mg(OH)_2]=5.6\times10^{-12}$。

解： $$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$$

$$K_{sp}^{\ominus}[Fe(OH)_3]=c(Fe^{3+})[c(OH^-)]^3$$

Fe^{3+} 沉淀完全时的 $c(OH^-)$ 可由下式求得：

$$c(OH^-)=\sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\ominus}[Fe(OH)_3]}{c(Fe^{3+})}}$$

$$=\sqrt[3]{\frac{2.8\times10^{-39}}{1.0\times10^{-5}}}\ mol\cdot dm^{-3}=6.5\times10^{-12}\ mol\cdot dm^{-3}$$

这时 pOH 为 11.2，故 Fe^{3+}沉淀完全时的 pH = 2.8。

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

用类似的方法求得 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ Mg^{2+}开始产生 $Mg(OH)_2$ 沉淀时：

$$c(OH^-) = 2.4\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$$

pOH = 4.6，即 Mg^{2+}开始产生 $Mg(OH)_2$ 沉淀时，体系的 pH = 9.4。

因此，只要将 pH 控制在 2.8～9.4，即可将 Fe^{3+}和 Mg^{2+}分离开来。

用分步沉淀的方法分离溶液中的离子，其实际情况尤其是具体操作是很复杂的，就是 Fe^{3+}沉淀完全的 pH 及 Mg^{2+}开始沉淀时的 pH 也会与计算结果有些出入。这种计算的结果只是一个较有价值的参考数据。

9.3 沉淀的溶解和转化

沉淀物与饱和溶液共存，如果能使 $Q<K_{sp}^{\ominus}$，则沉淀物要发生溶解。使 Q 减小的方法有几种，通过氧化还原的方法或生成配位化合物的方法可以使有关离子浓度变小，从而达到使 $Q<K_{sp}^{\ominus}$的目的，也可以采取使有关离子生成弱酸的方法使 $Q<K_{sp}^{\ominus}$。氧化还原法和生成配位化合物的方法将放在后面有关章节中讨论，本节着重讨论酸碱解离平衡对沉淀溶解平衡的影响。

9.3.1 沉淀在酸中的溶解

众所周知，FeS 沉淀可以溶于盐酸，是因为生成的 S^{2-} 与盐酸中的 H^+ 可以结合成弱电解质 H_2S，于是使沉淀溶解平衡右移，引起 FeS 的继续溶解。这个过程可以示意为

$$\begin{array}{ccccc}
FeS \rightleftharpoons & Fe^{2+} & + & S^{2-} \\
 & & & + \\
2HCl = & 2Cl^- & + & 2H^+ \\
 & & & \Updownarrow \\
 & & & H_2S
\end{array}$$

只要 $c(H^+)$ 足够大，就会使 FeS 溶解。

例 9-7　使 0.010 mol ZnS 溶解于 1 dm^3 盐酸中，求所需盐酸的最低浓度。已知 $K_{sp}^{\ominus}(ZnS) = 2.5\times10^{-22}$，$H_2S$ 的 $K_1 = 1.1\times10^{-7}$，$K_2 = 1.3\times10^{-13}$。

解：当 0.010 mol ZnS 全部溶解于 1 dm^3 盐酸时，生成的 $c(Zn^{2+}) = 0.010\ mol\cdot dm^{-3}$，与 Zn^{2+} 相平衡的 $c(S^{2-})$ 可由沉淀溶解平衡求出。

$$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$$

$$K_{sp}^{\ominus} = c(Zn^{2+})c(S^{2-})$$

$$c(S^{2-}) = \frac{K_{sp}^{\ominus}}{c(Zn^{2+})} = \frac{2.5\times10^{-22}}{0.010}\ mol\cdot dm^{-3} = 2.5\times10^{-20}\ mol\cdot dm^{-3}$$

当 0.010 mol ZnS 全部溶解时，产生的 S^{2-} 将与盐酸中的 H^+ 结合成 H_2S，且假设 S^{2-} 全部生成 H_2S，则溶液中 $c(H_2S) = 0.010\ mol\cdot dm^{-3}$。

根据 H_2S 的解离平衡，由 $c(S^{2-})$ 和 $c(H_2S)$ 可以求出与之平衡的 $c(H^+)$。

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

$$K_1K_2 = \frac{[c(H^+)]^2c(S^{2-})}{c(H_2S)}$$

故
$$c(H^+) = \sqrt{\frac{K_1K_2c(H_2S)}{c(S^{2-})}}$$

$$= \sqrt{\frac{1.1\times10^{-7}\times1.3\times10^{-13}\times0.010}{2.5\times10^{-20}}}\ mol\cdot dm^{-3} = 0.076\ mol\cdot dm^{-3}$$

这个浓度是平衡时溶液的 $c(H^+)$，原来的盐酸中的 H^+ 与 0.010 mol 的 S^{2-} 结合生成 H_2S 时消耗掉 0.020 mol。故所需的盐酸的起始浓度为

$$0.076\ mol\cdot dm^{-3} + 0.020\ mol\cdot dm^{-3} = 0.096\ mol\cdot dm^{-3}$$

上述计算也可以通过总的反应方程式进行：

	ZnS	+	$2H^+$	$\rightleftharpoons$	H_2S	+	Zn^{2+}
起始相对浓度			c_0		0		0
平衡相对浓度			$c_0-0.020$		0.010		0.010

$$K = \frac{c(H_2S)c(Zn^{2+})}{[c(H^+)]^2} = \frac{c(H_2S)c(Zn^{2+})c(S^{2-})}{[c(H^+)]^2c(S^{2-})} = \frac{c(Zn^{2+})c(S^{2-})}{\dfrac{[c(H^+)]^2c(S^{2-})}{c(H_2S)}}$$

$$= \frac{K_{sp}^{\ominus}}{K_1K_2} = \frac{2.5\times10^{-22}}{1.1\times10^{-7}\times1.3\times10^{-13}} = 1.75\times10^{-2}$$

即
$$\frac{c(H_2S)c(Zn^{2+})}{(c_0-0.020)^2} = K$$

所以
$$c_0-0.020 = \sqrt{\frac{c(H_2S)c(Zn^{2+})}{K}} = \sqrt{\frac{0.010\times0.010}{1.75\times10^{-2}}} = 0.076$$

$$c_0 = 0.076+0.020 = 0.096$$

故所需盐酸的最低浓度为 $0.096\ mol\cdot dm^{-3}$。

在解题过程中,曾假设 ZnS 溶解产生的 S^{2-} 全部转变成 H_2S,这种做法是否合适,要看以 HS^- 和 S^{2-} 状态存在的硫占多大比例。体系中 $c(H^+)$ 为 $0.096\ mol\cdot dm^{-3}$,可以计算出在这样的酸度下,HS^- 和 S^{2-} 的存在量分别约为 H_2S 的 $\frac{1}{10^7}$ 和 $\frac{1}{10^{20}}$。所以基于这种假设的解法是完全合理的。如何计算 HS^- 和 S^{2-} 存在的比例,请读者考虑。

用例 9-7 的方法讨论需多大浓度的盐酸才能溶解 CuS 时,计算结果是盐酸的浓度约为 $5\times10^5\ mol\cdot dm^{-3}$。这是根据 CuS 的 $K_{sp}^{\ominus}$ 等于 6.3×10^{-36} 计算得到的,这个结果说明盐酸不能溶解 CuS,因为这种浓度的盐酸是不存在的。事实上 CuS 可以溶于 HNO_3 中,这是因为 HNO_3 可以将 S^{2-} 氧化成单质 S,从而使平衡向溶解的方向移动。这些问题在本章中不再深入探讨。

9.3.2 沉淀的转化

FeS 解离生成的 S^{2-} 与盐酸中的 H^+ 可以结合成弱电解质 H_2S,致使沉淀溶解平衡右移,引起 FeS 在酸中的溶解。这个过程涉及两个平衡——一个是沉淀溶解平衡,另一个是酸碱解离平衡。若难溶性强电解质解离生成的离子,与溶液中存在的另一种沉淀剂结合而生成一种新的沉淀,则该过程称为沉淀的转化。这个过程也涉及两个平衡——两个均为沉淀溶解平衡。

白色 $PbSO_4$ 沉淀与其饱和溶液共存于试管中,向其中加入 Na_2S 溶液并搅拌,观察到的现象是沉淀变为黑色——白色的 $PbSO_4$ 沉淀转化成黑色的 PbS 沉淀。这就是由一种沉淀转化为另一种沉淀的沉淀转化过程。

PbS 的 $K_{sp}^{\ominus}=8.0\times10^{-28}$,而 $PbSO_4$ 的 $K_{sp}^{\ominus}=2.5\times10^{-8}$,PbS 的溶度积更小,说明其更难溶。

在 $PbSO_4$ 的饱和溶液中,Pb^{2+} 和 SO_4^{2-} 以很低的浓度共存。由于 PbS 的溶度积更小,加入的沉淀剂 S^{2-} 与溶液中很低浓度的 Pb^{2+} 已经不能共存,两种离子结合成 PbS 沉淀析出。于是,溶液中 $c(Pb^{2+})$ 降低,这时对 $PbSO_4$ 来说溶液变成不饱和的,$PbSO_4$ 就发生溶解。但溶液对 PbS 来说却是过饱和的,在 $PbSO_4$ 不断溶解的同时,PbS 沉淀不断析出。只要加入的 Na_2S 有足够的量,白色沉淀就不断转化成黑色沉淀,直到白色 $PbSO_4$ 完全溶解为止。此过程可表示为

$$
\begin{array}{ccc}
PbSO_4 & \rightleftharpoons & Pb^{2+} + SO_4^{2-} \\
 & & + \\
Na_2S & = & S^{2-} + 2Na^+ \\
 & & \Updownarrow \\
 & & PbS
\end{array}
$$

由一种难溶物质转化为另一种更难溶的物质，这个过程是较容易进行的，下面讨论发生转化的条件。若上述两种沉淀溶解平衡同时存在，则有

$$K_{sp}^{\ominus}(PbS) = c(Pb^{2+})c(S^{2-}) = 8.0\times10^{-28}$$

$$K_{sp}^{\ominus}(PbSO_4) = c(Pb^{2+})c(SO_4^{2-}) = 2.5\times10^{-8}$$

两式相除得

$$\frac{c(S^{2-})}{c(SO_4^{2-})} = \frac{1}{3.1\times10^{19}} = 3.2\times10^{-20}$$

这说明在加入新的沉淀剂 S^{2-} 时，只要能保持 $c(S^{2-}) > 3.2\times10^{-20}\,c(SO_4^{2-})$，则 $PbSO_4$ 就会转变为 PbS。对于 $c(S^{2-})$ 的这种要求已经是再低不过了。

反过来，由溶解度极小的 PbS 转化为溶解度较大的 $PbSO_4$ 则非常困难。从上面的讨论中可以看出，只有保持 $c(SO_4^{2-})$ 大于 $c(S^{2-})$ 的 3.1×10^{19} 倍，才能使 PbS 转化为 $PbSO_4$。这样的转化条件说明这种转化是非常困难的。实际上，完成 PbS 向 $PbSO_4$ 转化是通过氧化反应实现的，在第 16 章 16.1.4 小节中讲述过氧化氢的性质时将提到这个反应。

如果两种沉淀的 $K_{sp}^{\ominus}$ 值比较接近，相差倍数不大，由一种溶解度较小的沉淀物转化为另一种溶解度较大的沉淀物，还是有可能的，也才是有意义的。例如：

$$K_{sp}^{\ominus}(BaCrO_4) = c(Ba^{2+})c(CrO_4^{2-}) = 1.2\times10^{-10}$$

$$K_{sp}^{\ominus}(BaCO_3) = c(Ba^{2+})c(CO_3^{2-}) = 2.6\times10^{-9}$$

两式相除得

$$\frac{c(CrO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})} = 0.046$$

这说明只要能保持 $c(CrO_4^{2-}) > 0.046c(CO_3^{2-})$，$BaCO_3$ 就会转变为 $BaCrO_4$；反过来，只有保持 $c(CO_3^{2-})$ 大于 $c(CrO_4^{2-})$ 的 22 倍，才能使 $BaCrO_4$ 转化为 $BaCO_3$。这样的转化条件在实验室中是可以实现的。

例 9-8　$0.20\ dm^3\ 1.5\ mol\cdot dm^{-3}\ Na_2CO_3$ 溶液可以使多少克 $BaSO_4$ 固体转化掉？已知 $K_{sp}^{\ominus}(BaSO_4) = 1.1\times10^{-10}$，$K_{sp}^{\ominus}(BaCO_3) = 2.6\times10^{-9}$。

解：

	$BaSO_4 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3 + SO_4^{2-}$	
起始相对浓度	1.5	0
平衡相对浓度	$1.5-x$	x

SO_4^{2-} 的平衡相对浓度 x 是转化掉的 $BaSO_4$ 的相对浓度。

$$K = \frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})} = \frac{c(SO_4^{2-})c(Ba^{2+})}{c(CO_3^{2-})c(Ba^{2+})} = \frac{K_{sp}^{\ominus}(BaSO_4)}{K_{sp}^{\ominus}(BaCO_3)} = \frac{1.1\times10^{-10}}{2.6\times10^{-9}} = 0.042$$

$$K = \frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})} = \frac{x}{1.5-x} = 0.042$$

解得 $x=0.060$,即 $c(SO_4^{2-})=0.060\ mol\cdot dm^{-3}$

于是在 $0.20\ dm^3$ 溶液中 SO_4^{2-} 的物质的量为

$$n=0.060\ mol\cdot dm^{-3}\times 0.20\ dm^3=1.2\times 10^{-2}\ mol$$

相当于有 1.2×10^{-2} mol $BaSO_4$ 被转化掉。故转化掉的 $BaSO_4$ 的质量为

$$m=233\ g\cdot mol^{-1}\times 1.2\times 10^{-2} mol=2.8\ g$$

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 影响难溶物溶解度的因素 ▶ 沉淀的形成过程 ▶ 沉淀溶解平衡与酸碱解离平衡的关系及计算 ▶ 沉淀转化与分离的计算讨论 ▶ 沉淀法由天青色提取锶 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容
▶ 视频——沉淀的转化[铅(Ⅱ)离子、硫酸铅、铬酸铅、硫化铅的转化]	

总结与思考题

9-1 叙述难溶性强电解质在水中实现沉淀溶解平衡的过程。

9-2 什么是溶度积原理？如何应用该原理判断沉淀的生成和溶解？为什么有时按理论计算应当有沉淀生产,实际上却观察不到？

9-3 盐效应和同离子效应均影响难溶性强电解质的溶解度,这两种影响有何区别与联系？

9-4 溶度积和溶解度均可以说明难溶性强电解质的沉淀溶解性质,两者之间有何区别与联系？

9-5 讨论两种沉淀之间相互转化的热力学问题,说明沉淀转化的一般规律。

习题

9-1 查表,将下列难溶性强电解质按其 $K_{sp}^{\ominus}$ 由大到小排列;再分别求出它们在水中的溶

解度,并按溶解度由大到小排列。比较两个排列顺序的异同,试说明原因。

$AgCl, Zn(OH)_2, FeS, CuS, Pb(OH)_2, CuI, CaCO_3, CaF_2, PbSO_4, Mg(OH)_2$

9-2 将 20 cm^3 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ $BaCl_2$ 溶液和 20 cm^3 0.02 $mol\cdot dm^{-3}$ H_2SO_4溶液在强烈搅拌下与 960 cm^3 水相混合,利用计算结果判断是否有 $BaSO_4$ 沉淀生成。已知 $BaSO_4$ 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.1\times10^{-10}$。

9-3 某溶液中 Cr^{3+}的浓度为 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$,若已知 $Cr(OH)_3$的 $K_{sp}^{\ominus}=6.3\times10^{-31}$,试求开始生成 $Cr(OH)_3$ 沉淀时溶液的 pH。

9-4 将 75 cm^3 0.20 $mol\cdot dm^{-3}$ NaOH 溶液与 25 cm^3 0.40 $mol\cdot dm^{-3}$ $H_2C_2O_4$ 溶液混合,问:

(1) 该溶液的 $c(H^+)$是多少?

(2) 将 1 cm^3 0.040 $mol\cdot dm^{-3}$ Pb^{2+}溶液稀释成 100 cm^3 后,加入该混合溶液中,是否有沉淀产生?

已知 $H_2C_2O_4$ 的 $K_1=5.4\times10^{-2}$, $K_2=5.4\times10^{-5}$, PbC_2O_4 的 $K_{sp}^{\ominus}=4.8\times10^{-10}$。

9-5 室温下测得 AgCl 饱和溶液中 Ag^+和 Cl^-的浓度均约为 1.3×10^{-5} $mol\cdot dm^{-3}$,试求反应

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$值。

9-6 已知氢氟酸的解离平衡常数 $K_a^{\ominus}=6.3\times10^{-4}$,LiF 的溶度积常数 $K_{sp}^{\ominus}=1.8\times10^{-3}$,试求 LiF 在 0.5 $mol\cdot dm^{-3}$氢氟酸中实现沉淀溶解平衡时溶液的 pH。

9-7 $Mg(OH)_2$ 在水中的溶解度为 1.12×10^{-4} $mol\cdot dm^{-3}$,试求其溶度积常数 $K_{sp}^{\ominus}$。如果在 0.10 dm^3 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$ $MgCl_2$ 溶液中加入 0.10 dm^3 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$ $NH_3\cdot H_2O$,试求需加入多少克 NH_4Cl 固体才能够抑制 $Mg(OH)_2$ 沉淀的生成?已知 $NH_3\cdot H_2O$ 的 $K_b^{\ominus}=1.8\times10^{-5}$。

9-8 已知 SrF_2的 $K_{sp}^{\ominus}=4.3\times10^{-9}$,氢氟酸的 $K_a^{\ominus}=6.3\times10^{-4}$。当保持体系的 pH = 3.0 时,$SrF_2$的溶解度为多少?

9-9 常温常压下,CO_2 在水中的溶解度为 0.033 $mol\cdot dm^{-3}$,试求该条件下 $CaCO_3$ 在饱和 CO_2 水溶液中的溶解度。已知 $CaCO_3$ 的 $K_{sp}^{\ominus}=2.8\times10^{-9}$, H_2CO_3 的 $K_1=4.5\times10^{-7}$, $K_2=4.7\times10^{-11}$。

9-10 已知 $Ba(IO_3)_2$ 溶于 1.0 dm^3 浓度为 0.002 0 $mol\cdot dm^{-3}$的 KIO_3 溶液中的量与其溶于 1.0 dm^3 浓度为 0.040 $mol\cdot dm^{-3}$的 $Ba(NO_3)_2$ 溶液中的量相等。计算 $Ba(IO_3)_2$ 在上述两种溶液中的溶解度及 $Ba(IO_3)_2$ 的 $K_{sp}^{\ominus}$。

9-11 某溶液中含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+},浓度均为 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$,若要求沉淀完全是 $Fe(OH)_3$,而不产生 $Fe(OH)_2$沉淀,试求溶液的 pH 应控制在什么范围?已知 $Fe(OH)_3$ 的 $K_{sp}^{\ominus}=2.8\times10^{-39}$, $Fe(OH)_2$ 的 $K_{sp}^{\ominus}=4.9\times10^{-17}$。

9-12 Ba^{2+}和 Sr^{2+}的混合溶液中,两者的浓度均为 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$,将极稀的 Na_2SO_4 溶液滴加到混合溶液中。已知 $BaSO_4$ 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.1\times10^{-10}$, $SrSO_4$ 的 $K_{sp}^{\ominus}=3.4\times10^{-7}$,试求:

(1) 当 Ba^{2+}已有 99%沉淀为 $BaSO_4$ 时的 $c(Sr^{2+})$;

(2) 当 Ba^{2+}已有 99.99%沉淀为 $BaSO_4$ 时,Sr^{2+}已经转化为 $SrSO_4$ 的百分数。

9-13 溶液中 $FeCl_2$ 和 $CuCl_2$ 的浓度均为 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$，向其中通入 H_2S 气体至饱和，试通过计算判断沉淀生成情况属于下列哪一种。已知 FeS 的 $K_{sp}^{\ominus}=6.3\times10^{-18}$，CuS 的 $K_{sp}^{\ominus}=6.3\times10^{-36}$，$H_2S$ 的 $K_a^{\ominus}=1.4\times10^{-20}$。

(1) 先生成 CuS 沉淀，后生成 FeS 沉淀；

(2) 先生成 FeS 沉淀，后生成 CuS 沉淀；

(3) 只生成 CuS 沉淀，不生成 FeS 沉淀；

(4) 只生成 FeS 沉淀，不生成 CuS 沉淀。

9-14 已知 AgCl 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.8\times10^{-10}$，试求 AgCl 饱和溶液的 $c(Ag^+)$；若加入盐酸，使溶液的 pH=3.0，再求溶液的 $c(Ag^+)$。

9-15 将足量的 $Cu(OH)_2$ 放入 0.20 dm^3 HAc 溶液中，假设 Cu^{2+} 不与 Ac^- 生成配离子。达到平衡时，溶液中 $c(Ac^-)=2c(HAc)$。试计算溶解的 $Cu(OH)_2$ 的物质的量和 HAc 溶液的起始浓度。已知 $K_{sp}^{\ominus}[Cu(OH)_2]=2.2\times10^{-20}$，$K_a^{\ominus}(HAc)=1.8\times10^{-5}$。

9-16 向 0.50 $mol \cdot dm^{-3}$ $FeCl_2$ 溶液中通入 H_2S 气体至饱和，若控制不析出 FeS 沉淀，试求溶液的 pH 范围。已知 FeS 的 $K_{sp}^{\ominus}=6.3\times10^{-18}$，$H_2S$ 的 $K_a^{\ominus}=1.4\times10^{-20}$。

9-17 向 $c(Zn^{2+})$ 和 $c(Mn^{2+})$ 均为 0.010 $mol \cdot dm^{-3}$ 的混合溶液中通入 H_2S 气体至饱和，拟使 ZnS 完全沉淀而 MnS 不沉淀，溶液的 pH 应控制在什么范围？已知 ZnS 的 $K_{sp}^{\ominus}=2.5\times10^{-22}$，MnS 的 $K_{sp}^{\ominus}=2.5\times10^{-13}$，$H_2S$ 的 $K_1=1.1\times10^{-7}$，$K_2=1.3\times10^{-13}$。

9-18 在 1.0 $mol \cdot dm^{-3}$ $CuCl_2$ 溶液中含有 10.0 $mol \cdot dm^{-3}$ HCl，通入 H_2S 气体至饱和，试求达到平衡时，溶液的 $c(H^+)$ 和 $c(Cu^{2+})$。已知 CuS 的 $K_{sp}^{\ominus}=6.3\times10^{-36}$，$H_2S$ 的 $K_a^{\ominus}=1.4\times10^{-20}$。

9-19 采用加入 KBr 溶液的方法，将 AgCl 沉淀转化为 AgBr，试求 Br^- 的浓度必须保持大于 Cl^- 的浓度的多少倍？已知 AgCl 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.8\times10^{-10}$，AgBr 的 $K_{sp}^{\ominus}=5.4\times10^{-13}$。

9-20 将足量 ZnS 置于 1 dm^3 盐酸中，收集到 0.10 mol H_2S 气体，试求溶液的 $c(H^+)$ 和 $c(Cl^-)$。已知 ZnS 的 $K_{sp}^{\ominus}=2.5\times10^{-22}$，$H_2S$ 的 $K_a^{\ominus}=1.4\times10^{-20}$。

9-21 某一元弱酸 HA 溶液的 $c(H^+)=a$ $mol \cdot dm^{-3}$，在此溶液中加入过量难溶盐 MA，实现沉淀溶解平衡时，溶液的 $c(H^+)=b$ $mol \cdot dm^{-3}$。设酸的浓度满足解离平衡的近似计算条件，试求 MA 的溶度积常数 $K_{sp}^{\ominus}$。

第 9 章习题参考答案

氧化还原反应

目　录

10.1 氧化还原反应和原电池 …… 323
10.1.1 化合价和氧化数 …… 323
10.1.2 原电池 …… 325
1. 原电池 …… 325
2. 盐桥 …… 326
3. 电池符号 …… 327
10.1.3 电极电势和电动势 …… 327
1. 电极电势 …… 327
2. 原电池的电动势 …… 328
3. 标准氢电极 …… 329
4. 其他类型的电极 …… 330
5. 标准电极电势表 …… 332
10.1.4 电极反应式的配平 …… 334
10.2 电池反应的热力学 …… 337
10.2.1 电动势 $E^{\ominus}_{池}$ 和电池反应的 $\Delta_r G^{\ominus}_m$ 的关系 …… 337
10.2.2 $E^{\ominus}_{池}$ 和电池反应的 $K^{\ominus}$ 的关系 …… 338
10.2.3 E 和 $E^{\ominus}$ 的关系——能斯特方程 …… 340
1. 电动势的能斯特方程 …… 340
2. 电极电势的能斯特方程 …… 340
10.2.4 水溶液中离子的热力学函数 …… 341
10.3 影响电极电势的因素 …… 345
10.3.1 酸度对电极电势的影响 …… 345
10.3.2 电势-pH 图 …… 346
1. 电势-pH 图的基本概念 …… 346
2. H_2O 体系的电势-pH 图 …… 348
3. 铬体系的电势-pH 图 …… 350

10.3.3　沉淀生成对电极电势的影响 …… 351
10.4　化学电源和电解 …… 352
10.4.1　化学电源简介 …… 352
10.4.2　分解电压和超电势 …… 355
10.5　图解法讨论电极电势 …… 357
10.5.1　元素电势图 …… 357
1. 表明酸性的强弱 …… 358
2. 获得电对的电极电势数据 …… 358
3. 判断某种氧化态的稳定性 …… 360
10.5.2　自由能-氧化数图 …… 361
1. 自由能-氧化数图的作法 …… 361
2. 判断氧化还原性质 …… 363
3. 歧化反应 …… 364
拓展学习资源 …… 365
总结与思考题 …… 365
习题 …… 366

第 10 章

氧化还原反应

氧化还原反应是一类极其重要的化学反应。实验室中制取氧气和制取氯气的反应，工业上生产硝酸过程中涉及的几个反应，金属铜溶于浓硫酸的反应，燃烧煤炭和天然气获取生产和生活中的能量的反应：

$$2KClO_3 \xlongequal[\triangle]{MnO_2} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

$$MnO_2 + 4HCl(浓) \xlongequal{\triangle} MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

$$4NH_3 + 5O_2 \xlongequal[800\ ℃]{Pt} 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \xlongequal{} 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \xlongequal{} 2HNO_3 + NO$$

$$Cu + 2H_2SO_4(浓) \xlongequal{\triangle} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$C + O_2 \xlongequal{} CO_2$$

$$CH_4 + 2O_2 \xlongequal{} CO_2 + 2H_2O$$

均属于氧化还原反应。

氧化还原反应不仅在生产和生活中具有重要的实际意义，而且对于科学研究工作同样具有重要的理论价值。

在学习第 2 章化学热力学基础和第 4 章化学平衡的基础上，本章将涉及恒温恒压下有非体积功——电功的化学反应，讨论计算该类反应的平衡常数的特有的方法，提出判断该类反应进行方向的特有的热力学判据，从而掌握更加完整的化学热力学理论。

10.1 氧化还原反应和原电池

10.1.1 化合价和氧化数

在中学阶段已经认识到，一种元素一定数目的原子与其他元素一定数目的

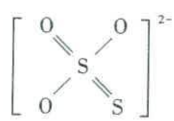
原子化合的性质，叫做这种元素的化合价。实际上化合价是一个与物质微观结构相关的概念。对于离子化合物，元素化合价的数值，就是这种元素的一个原子得失电子的数目。失去电子的原子带正电荷，这种元素的化合价为正；得到电子的原子带负电荷，这种元素的化合价为负。对于共价化合物，元素化合价的数值，就是这种元素的一个原子与其他元素的原子之间形成的共价键的数目，或共用电子对的数目。化合价的正负由电子对的偏移来决定。由于电子带有负电荷，电子对偏向哪种元素的原子，哪种元素就为负价；电子对偏离哪种元素的原子，哪种元素就为正价。

元素的化合价是元素的原子在形成化合物时所表现出的一种性质，因此在单质分子里，元素的化合价为零。

不论离子化合物还是共价化合物，正负化合价的代数和都等于零。

通过第 6 章分子结构和共价键理论及第 7 章晶体结构中 7.2 节离子晶体和离子键的学习，尤其是从原子的微观结构角度讨论了元素的原子之间所形成的化学键的数目，对于一种元素的原子与其他元素的原子化合的能力，对化合价的本质有了更深刻的认识。同时也极其自然地理解了多数元素在不同的条件下可以表现出不同的化合价这一事实。

在运用化学键理论讨论化合物分子中原子之间成键问题时，将遇到这样的情况——即在同一化学式中同种元素的不同原子在与其他原子结合时表现出不同的能力与性质，如硫代硫酸根 $S_2O_3^{2-}$ 中的 S 元素。硫代硫酸根中原子间的键联关系可以从其结构式



看出。居中的硫原子与邻近的 3 个氧原子共用 4 对电子，且共用电子对均偏向氧原子，故居中的硫显+4 价。两个硫原子属于同种原子，可以认为它们的共用电子对与两个硫原子等距，于是居于右下的硫的化合价为零。

还有另一种考虑方式，由于两个硫原子所处的位置和环境不同，它们的共用电子对实际上不会像同核双原子分子的共用电子对那样，不偏不倚地处于两原子的中间。于是，可以认为居中的硫为+6 价，右下的硫为−2 价。

在后面学习第 16 章氧族元素，讲到硫代硫酸盐时，会看到这两种说法均有一定的实验依据。

总之，化合价是一种与微观结构密切相关的概念。

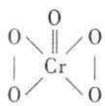
在中学化学课程中，也曾讨论过氧化还原反应。凡有元素化合价升降的化学反应就是氧化还原反应。含有化合价升高的元素的物质是还原剂，含有化合

价降低的元素的物质是氧化剂。讨论氧化还原反应及其相关的问题，总离不开化合价概念。

尽管化合价和分子、离子的微观结构有关，但是在讨论氧化还原反应时，面对的是物质的化学式，可以直接得到的就是从化学式出发算得的化合价。如 H_2SO_4 中 S 元素的化合价为+6；又如前面提及的 $S_2O_3^{2-}$ 中 S 元素的化合价为+2。

为了区别这种从化学式出发算得的化合价与从物质的微观结构出发得到的化合价，将从化学式出发算得的化合价定义为氧化数。$S_2O_3^{2-}$ 中 S 元素的氧化数为+2，H_2SO_4 中 S 元素的氧化数为+6。

在前面的讨论中看到，从物质的微观结构出发得到的化合价只能为整数，但氧化数却可以为整数，也可以为分数。一般来说，元素的最高化合价应等于其所在族数，但是元素的氧化数却可以高于其所在族数。例如，在 CrO_5 中 Cr 的氧化数为+10，但是从其结构式



可以看出，Cr 的化合价为+6。这是 Cr 的最高价态，等于其所在的族数。

氧化数概念非常适用于讨论氧化还原反应。可以说凡有元素氧化数升降的化学反应就是氧化还原反应。含有氧化数升高的元素的物质是还原剂，含有氧化数降低的元素的物质是氧化剂。

本书中也将用到"氧化态"这一用语，表示某元素以一定氧化数存在的形式。例如，氯元素的几种氧化态 $HClO_4$，$HClO_3$，HClO，Cl_2 和 Cl^-，其中氯的氧化数分别为+7，+5，+1，0 和−1。

10.1.2 原电池

1. 原电池

将化学能转变成电能的装置称为原电池，它利用化学反应中的电子转移产生电流。

图 10−1 所示的铜锌原电池称为丹聂尔电池，是英国人丹聂尔（Daniell）设计和制作的。这是一种比较简单的原电池，下面以此为例来说明有关原电池的基本概念。

左池中，锌片插在浓度为 1 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $ZnSO_4$ 溶液中；右池中，铜片插在浓度为1 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $CuSO_4$ 溶液中。两池之间倒置的 U 形管叫做盐桥。检流计表明电子从锌片流向铜片。左侧为负极，右侧为正极。

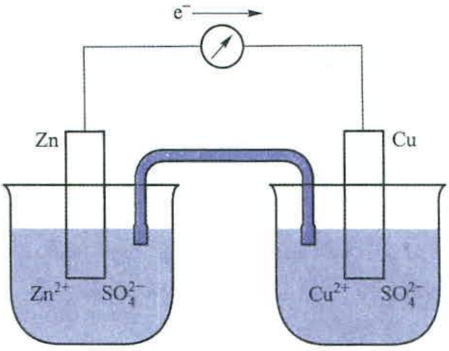


图10-1　铜锌原电池示意图

在左侧锌极上发生的反应是

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^- \qquad (10-1)$$

电子留在Zn片上，Zn^{2+}进入溶液，发生氧化；在右侧铜极上发生的反应是

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad (10-2)$$

从Zn片上过来的电子，使Cu^{2+}还原成Cu，沉积在Cu片上。

电池反应为式(10-1)加式(10-2)，即

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+} \qquad (10-3)$$

分别发生在两极的反应(10-1)和反应(10-2)称为半电池反应，或半反应。

原则上任何一个氧化还原反应均可以用原电池的方式完成，当然也可以表示为两个半反应。电池反应(10-3)是一个简单明了的氧化还原反应，很容易表示为两个半反应，而且这两个半反应也十分简单。但对于较为复杂的氧化还原反应，将它们设计成原电池，写出它们的半反应就不是那么容易了。尤其是当氧化还原反应的化学方程式并不完整，尚缺少某些不重要的反应物或产物的情况。后面将专门讨论半反应的书写和配平这一问题。

2. 盐桥

随着上述过程的进行，左池中Zn^{2+}过剩，显正电性，阻碍反应

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

的继续进行；右池中SO_4^{2-}过剩，显负电性，阻碍反应

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

的继续进行。

因为左池显正电性，右池显负电性，外电路中电子从左向右的移动受到阻碍，所以电池反应

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$$

不能持续进行。由氧化还原反应产生的电子的定向移动不能持续，即不能维持持续的电流。

将饱和的 KCl 溶液灌入 U 形管中，用琼胶固定，倒架在两池中。由于 K^+ 和 Cl^- 的定向移动，使两池中过剩的正、负电荷得到平衡，恢复电中性。于是，两个半电池反应乃至电池反应得以继续，电流得以维持。这就是盐桥的作用。

3. 电池符号

原电池可以用电池符号表示，上述的铜锌原电池可表示如下：

$$(-)Zn \mid Zn^{2+}(1\ mol\cdot dm^{-3}) \parallel Cu^{2+}(1\ mol\cdot dm^{-3}) \mid Cu(+)$$

左边为负极，右边为正极；两边的 Cu，Zn 表示极板材料；离子的浓度，气体的分压要在(　)内标明。“|”代表两相的界面；“‖”代表盐桥。盐桥连接着不同电解质的溶液或不同浓度的同种电解质的溶液。

10.1.3 电极电势和电动势

1. 电极电势

铜锌电池中，为什么电子从锌片流向铜片？为什么 Cu 为正极，Zn 为负极？或者说为什么铜片的电势比锌片的高？这是首先要回答的问题。

在中学化学课程里依据金属活动性顺序表判断原电池的正、负极。但原电池和电极是多种多样的，仅靠这一方法去判断是远不够的，必须学习一些新的概念，以掌握一些新的方法。

Zn 片插入 Zn^{2+} 的溶液中，构成 $Zn-Zn^{2+}$ 电极，或称为锌电极。这种电极属于“金属-金属离子电极”。当金属 M 与其离子 M^{z+} 的水溶液接触时，有两种过程可能发生：

金属表面的一些原子受到溶剂 H_2O 分子的吸引，形成水合离子进入溶液，将电子留在金属上，即

$$M \longrightarrow M^{z+} + ze^- \tag{a}$$

溶液中的离子与金属上的电子结合形成原子，沉积到金属表面上，即

$$M^{z+} + ze^- \longrightarrow M \tag{b}$$

金属越活泼，溶液越稀，则过程（a）进行的程度越大；金属越不活泼，溶液越浓，则过程(b)进行的程度越大。达到平衡时，对 $Zn-Zn^{2+}$ 电极来说，一般认为

锌片上留下 e^-，而 Zn^{2+} 进入溶液，故溶液的电势高于极板。在 Zn 和 Zn^{2+} 溶液的界面上，形成双电层，如图 10-2 所示。

双电层之间的电势差就是 $Zn-Zn^{2+}$ 电极的电极电势，用 E 表示。本书中双电层之间的电势差是指金属高出溶液的电势差，所以 $Zn-Zn^{2+}$ 电极的电极电势为负值。当 Zn 和溶液中的 Zn^{2+} 均处于标准状态时，这个电极电势称为锌电极的标准电极电势，用 $E^{\ominus}$ 表示。上述的锌电极的标准电极电势为 -0.76 V，表示为

$$E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76\ V$$

铜电极的双电层的结构与锌电极的相反，如图 10-3 所示。达到平衡时，对 $Cu-Cu^{2+}$ 电极来说，可以认为 Cu^{2+} 与铜片上的电子结合沉积在极板上，铜片上的正电荷过剩，所以极板的电势高于溶液的电势。

故有　　$$E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) = +0.34\ V$$

(　)内斜线“/”的左边写氧化数高的物质，右边写氧化数低的物质。

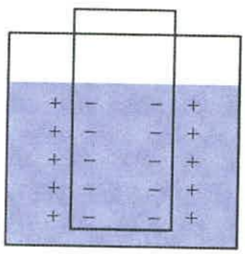


图 10-2　锌电极的双电层

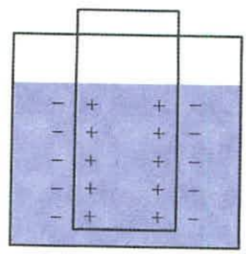


图 10-3　铜电极的双电层

2. 原电池的电动势

电极电势 E 表示电极中极板与溶液之间的电势差。当用盐桥将两个电极的溶液连通时，若认为两溶液之间的电势差被消除，则两电极的电极电势之差就是两极板之间的电势差，也就是原电池的电动势。用 $E_{池}$ 表示电动势，则有

$$E_{池} = E_+ - E_-$$

若构成两电极的各物质均处于标准状态，则原电池具有标准电动势 $E^{\ominus}_{池}$，且

$$E^{\ominus}_{池} = E^{\ominus}_+ - E^{\ominus}_-$$

原电池中电极电势 E 大的电极为正极，故原电池的电动势 $E_{池}$ 的值为正。有时计算的结果 $E_{池}$ 为负值，这说明计算之前对于正、负极的判断与实际情况不符。$E>0$，说明氧化还原反应可以以原电池方式完成。

本章前面提到的用电池符号

$$(-)Zn \mid Zn^{2+}(1\ mol\cdot dm^{-3}) \parallel Cu^{2+}(1\ mol\cdot dm^{-3}) \mid Cu(+)$$

表示的铜锌原电池,当两池的电势被盐桥拉平时,铜片的电势当然比锌片的高,电子自然要从锌片流向铜片,Cu 为正极,Zn 为负极。标准电动势若用 $E^{\ominus}_{池}$ 表示,则有

$$\begin{aligned} E^{\ominus}_{池} &= E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) - E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) \\ &= 0.34\ V - (-0.76\ V) = 1.10\ V \end{aligned}$$

所以氧化还原反应 $Zn + Cu^{2+} \Longrightarrow Cu + Zn^{2+}$ 可以以原电池方式完成。

3. 标准氢电极

至此,定义了电极电势 E 和 $E^{\ominus}$,电池的电动势 $E_{池}$ 和 $E^{\ominus}_{池}$。电池的电动势可以测得,这将在物理学实验中学习。但是电极电势 E 值的测定中仍有一些问题需要说明并解决。

测定一个电极的电极电势 E,例如测定金属-金属离子电极的电极电势,也就是要测定金属极板与离子溶液之间的电势差,必须组成一个电路。组成电路就必须有两个电极,其中一个是待测电极,而另一个应该是已知 E 值的标准电极。测出由待测电极和标准电极组成的原电池的电动势 $E_{池}$,由公式

$$E_{池} = E_{+} - E_{-}$$

和标准电极的 E(可能是 E_{+},也可能是 E_{-}),就可以计算出待测电极的电极电势。

现在的问题在于,用什么电极作为标准电极,标准电极的电极电势如何得知。

如图 10-4 所示,铂丝连接着镀满铂黑(一种极细的铂微粒)的铂片,作为极板,插入标准浓度的 H^{+} 溶液中,并向其中通入标准压强的 H_2,构成标准氢电极,氢电极属于气体-离子电极。

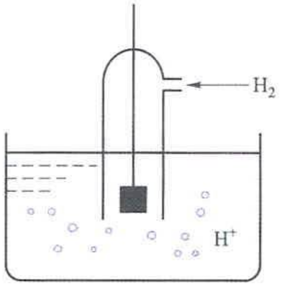


图 10-4 标准氢电极示意图

电化学和热力学上规定,标准氢电极的电极电势值为零,即

$$E^{\ominus}(H^{+}/H_2) = 0\ V$$

标准氢电极就是一种标准电极。

氢电极作为原电池正极时的半反应为

$$2H^{+} + 2e^{-} \Longrightarrow H_2$$

正极的半反应的写法与后面要提到的"标准电极电势表"中"电极反应"的写法完全一致。

标准氢电极作为负极时，在电池符号中可以表示为

$$Pt \mid H_2(100\ kPa) \mid H^+(1\ mol\cdot dm^{-3})$$

作为标准电极的标准氢电极与标准铜电极组成的原电池，用电池符号表示为

$$(-)Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid H^+(1\ mol\cdot dm^{-3}) \parallel Cu^{2+}(1\ mol\cdot dm^{-3}) \mid Cu(+)$$

测得该电池的电动势 $E^\ominus_{池} = 0.34\ V$

由公式 $E^\ominus_{池} = E^\ominus_+ - E^\ominus_-$

得 $E^\ominus_+ = E^\ominus_{池} + E^\ominus_-$

故 $E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) = E^\ominus_{池} + E^\ominus(H^+/H_2)$

$$= 0.34\ V + 0\ V = 0.34\ V$$

为测锌电极的电极电势，将其与作为标准电极的标准氢电极组成原电池：

$$(-)Zn \mid Zn^{2+}(1\ mol\cdot dm^{-3}) \parallel H^+(1\ mol\cdot dm^{-3}) \mid H_2(p^\ominus) \mid Pt(+)$$

测得该电池的电动势 $E^\ominus_{池} = 0.76\ V$

由公式 $E^\ominus_{池} = E^\ominus_+ - E^\ominus_-$

得 $E^\ominus_- = E^\ominus_+ - E^\ominus_{池} = 0\ V - 0.76\ V = -0.76\ V$

即待测电极——锌电极的电极电势为 $-0.76\ V$。

必须注意的是，作为标准电极的标准氢电极的 $E^\ominus(H^+/H_2) = 0\ V$ 是一种规定。

4. 其他类型的电极

金属表面覆盖一层该金属的难溶盐，将其浸在含有该盐的阴离子的溶液中构成电极。如在 Ag 丝的表面沉积一层 AgCl，插入盐酸中，即构成这种电极。这种电极称为金属-难溶盐-离子电极。该电极作为正极时的半反应为

$$AgCl + e^- \Longleftrightarrow Ag + Cl^-$$

该电极作为负极时，在电池符号中可表示为

$$Ag \mid AgCl(s) \mid Cl^-(浓度)$$

它的标准状态应是 $c(Cl^-) = 1\ mol\cdot dm^{-3}$。

若在 Ag 丝的表面沉积一层 Ag_2O，插入 NaOH 溶液中，即构成金属-氧化物-离子电极。该电极作为正极时的半反应为

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2Ag + 2OH^-$$

该电极作为负极时，在电池符号中可表示为

$$Ag \mid Ag_2O(s) \mid OH^-(浓度)$$

它的标准状态应是 $c(OH^-) = 1\ mol \cdot dm^{-3}$。

金属-难溶盐-离子电极中非常重要的一种是甘汞电极，它是最重要的参比电极之一。实际测量中，标准氢电极使用不多，原因是实验室中氢气不易纯化，压强不易控制，铂黑容易中毒。

如图 10-5 所示的饱和甘汞电极是实际测量中较常用的参比电极，因为它的电极电势稳定且易于控制。

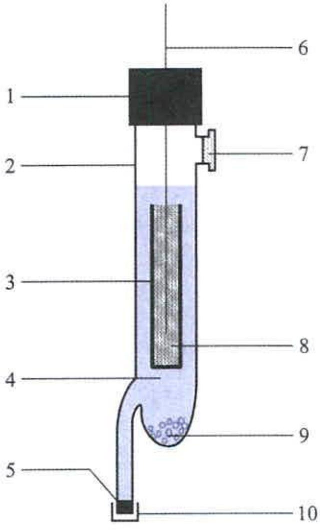
甘汞是汞的一种难溶盐，化学式为 Hg_2Cl_2。

甘汞电极作为正极时的半反应为

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

作为负极时，在电池符号中可表示为

$$Pt \mid Hg \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl(浓度)$$



1—胶木帽；2—玻璃管；3—甘汞及其外层的多孔物质；4—KCl饱和溶液；5—多孔物质；6—铂丝引线；7—橡胶塞；8—汞；9—KCl晶体；10—橡胶套

图 10-5 饱和甘汞电极示意图

甘汞电极的标准状态是 $c(KCl) = 1\ mol \cdot dm^{-3}$，其标准电极电势 $E^\ominus = 0.2681\ V$。

饱和甘汞电极的 KCl 溶液是饱和的，并与 KCl 晶体共存。这时的电极电势，只要知道 KCl 饱和溶液的浓度，就可以根据

$$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg \qquad E^\ominus = 0.797\ V$$

而求得。具体的计算方法将在下一节中学习。

已经讨论过 3 种类型的电极：金属-离子电极，气体-离子电极，金属-难溶盐（氧化物）-离子电极。这 3 种电极的共同特点是其电极反应均有单质参与。

下面介绍一种没有单质参与反应的电极——氧化还原电极。它是由惰性金属插入含有某一元素的两种不同氧化数的离子的混合溶液中构成的。例如，将铂丝插入 Fe^{2+}，Fe^{3+} 共存的溶液中，即构成一种氧化还原电极。

该电极作为正极时的半反应为

$$Fe^{3+} + e^- \rlap{=}{=}= Fe^{2+}$$

该电极作为负极时,在电池符号中可表示为

$$Pt \mid Fe^{2+}(浓度), Fe^{3+}(浓度)$$

电池符号中,用“,”将同一相中的两种不同物质隔开。又如,将铂丝插入含有 Cr^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 的溶液中,构成的电极的电极反应即其作为正极时的半反应为

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

该电极作为负极时,在电池符号中可以表示为

$$Pt \mid Cr^{3+}(浓度), Cr_2O_7^{2-}(浓度), H^+(浓度)$$

5. 标准电极电势表

在电极反应中,左侧是氧化数高的物质,称为氧化型;右侧是氧化数低的物质,称为还原型。氧化型和还原型组成一个氧化还原电对。

虽然严格地说氧化型和还原型是指左侧和右侧的所有物质,但在电对中一般只写出其中氧化数有变化的物质,且不写化学计量数,如写成

$$Cu^{2+}/Cu, \quad Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$$

氧化型在斜线左侧,还原型在斜线右侧。电极反应的电极电势也经常表示成电对的电极电势。例如:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\ominus = 1.36\ V$$

表示成

$$E^\ominus(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.36\ V$$

把各种电极反应及其电极电势,按照其 $E^\ominus$ 值增大的顺序从上到下排列成表,称为标准电极电势表,见本书附录13。表10-1是标准电极电势表的一部分,用来说明表的结构与用法,同时也展示出一些常用的电对、电极反应的电极电势值的大小。

原则上,表中任何两个电极反应所表示的电极都可以组成原电池。位置在上的,即电极电势小的为负极,位置在下的,即电极电势大的为正极。

正极的电极反应减去负极的电极反应,即得原电池的电池反应,$E_+^\ominus - E_-^\ominus$ 即得原电池的电动势 $E_池^\ominus$。在电池反应中,正极的氧化型是氧化剂,它被还原成其还原型;而负极的还原型是还原剂,被氧化成其氧化型。例如:

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn \qquad E^\ominus = -0.76\ V$$

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad E^\ominus = 0.34\ V$$

表 10-1 标准电极电势表(298 K,酸性介质)

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- ══ 还原型	$E^\ominus$/V
K^+/K	$K^+ + e^- = K$	-2.93
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.76
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.45
$PbSO_4/Pb$	$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
H^+/H_2	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.00
Cu^{2+}/Cu^+	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0.15
$AgCl/Ag$	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	0.22
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0.34
Cu^+/Cu	$Cu^+ + e^- = Cu$	0.52
I_2/I^-	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0.54
$Cu^{2+}/CuBr$	$Cu^{2+} + Br^- + e^- = CuBr(c)$	0.65
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0.77
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	0.80
Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-$	1.07
MnO_2/Mn^{2+}	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1.22
O_2/H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1.23
Cl_2/Cl^-	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$PbO_2/PbSO_4$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	1.69
Co^{3+}/Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1.92

位置在上的,电极电势小的锌电极为负极;位置在下的,电极电势大的铜电极为正极。正极的电极反应减去负极的电极反应,即得原电池的电池反应

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

$E_+^\ominus - E_-^\ominus$即得原电池的电动势 $E_池^\ominus$,为 1.10 V。

正极的氧化型 Cu^{2+} 是氧化剂，在反应中它被还原成其还原型 Cu；负极的还原型 Zn 是还原剂，被氧化成其氧化型 Zn^{2+}。

电极电势高的电极，其氧化型的氧化能力强；电极电势低的电极，其还原型的还原能力强。表 10-1 涉及的物质中，Co^{3+} 是最强的氧化剂，PbO_2 次之，MnO_4^- 又次之；而 K 是最强的还原剂，Zn 次之，Fe 又次之。由此根据标准电极电势表，可以判断一种氧化还原反应进行的可能性。

前面讨论的标准电极电势表是酸性介质中的表，所列的反应是在酸性介质中进行的。反应中出现的许多物质只能在酸性介质中出现，而不能在碱性介质中出现。

碱性介质中另有一张标准电极电势表。下面是该表中的几个反应：

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \qquad E^\ominus = -0.83\ \text{V}$$

$$Cu(OH)_2 + 2e^- = Cu + 2OH^- \qquad E^\ominus = -0.22\ \text{V}$$

$$Co(OH)_3 + e^- = Co(OH)_2 + OH^- \qquad E^\ominus = 0.17\ \text{V}$$

$$ClO_4^- + H_2O + 2e^- = ClO_3^- + 2OH^- \qquad E^\ominus = 0.36\ \text{V}$$

$$F_2 + 2e^- = 2F^- \qquad E^\ominus = 2.87\ \text{V}$$

这些反应中出现的许多物质只能在碱性介质中出现，而不能在酸性介质中出现。

无论是酸性介质表，还是碱性介质表，电极反应的通式均为

$$\text{氧化型} + ze^- = \text{还原型}$$

式中 e^- 表示电子，z 表示电极反应中转移电子的化学计量数，其量纲为 1。

电极反应的实质是氧化型物质被还原的过程，$E^\ominus$ 值越大表示氧化型物质越容易被还原。这种电极电势被称为“还原电势”。有些旧版的书中使用“氧化电势”，其意义和数值都与“还原电势”相反，遇到时要注意。

10.1.4 电极反应式的配平

不论在电极反应式中，还是在氧化还原电对中，左侧均为氧化数高的氧化型物质，右侧均为氧化数低的还原型物质。尽管电极反应式和电对在表示氧化还原过程的实质上，有着异曲同工的作用，但对于讨论电极电势随着介质等条件改变时的变化，电极反应式就显得尤为重要。

氧化还原电对中只写氧化数有变化的物质，电极反应式的配平就是在电对的基础上写出完整的电极反应式。熟练掌握电极反应式的写法，对于电极电势、

电动势的计算极其重要。此外,电极反应式的配平也将为配平氧化还原反应方程式提供一种新的方法。

例 10-1 在酸性介质中,配平电对 $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 的电极反应式。

解:① 将氧化还原电对的氧化型写在左边,还原型写在右边:

$$Cr_2O_7^{2-} —— Cr^{3+}$$

② 将氧化数有变化的元素的原子(和氧化数不变的非氢、氧原子)配平:

$$Cr_2O_7^{2-} —— 2Cr^{3+}$$

③ 在缺少 n 个氧原子的一侧加上 n 个 H_2O,以平衡氧原子:

$$Cr_2O_7^{2-} —— 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

④ 在缺少 n 个氢原子的一侧加上 n 个 H^+,以平衡氢原子:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ —— 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

⑤ 加电子以平衡电荷,完成电极反应式的配平:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- ═══ 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

例 10-1 给出了电对的电极反应式的基本写法,这也是配平电极反应式的方法。但是必须认识到电极反应式的多样性,要不断总结和完善这种方法。

例 10-2 在酸性介质中,写出电对 BiOCl/Bi 的电极反应式。

解:① 将氧化还原电对的氧化型写在左边,还原型写在右边:

$$BiOCl —— Bi$$

② 将氧化数有变化的元素的原子(和氧化数不变的非氢、氧原子)配平。

这里就遇到了与例 10-1 不同的情形,两侧氧化数有变化的元素 Bi 的原子个数是相等的,但氧化数不变的非氢、氧原子 ——氯原子却是要配平的。将其按着原有的氧化数、按着在指定介质中应有的存在形式写出。

$$BiOCl —— Bi + Cl^-$$

③ 在缺少 n 个氧原子的一侧加上 n 个 H_2O,以平衡氧原子:

$$BiOCl —— Bi + Cl^- + H_2O$$

④ 在缺少 n 个氢原子的一侧加上 n 个 H^+, 以平衡氢原子:

$$BiOCl + 2H^+ —— Bi + Cl^- + H_2O$$

⑤ 加电子以平衡电荷,完成电极反应式的配平:

$$BiOCl + 2H^+ + 3e^- ═══ Bi + Cl^- + H_2O$$

例 10-3　在碱性介质中，配平电对 Ag_2O/Ag 的电极反应式。

解：① 氧化型写在左边，还原型写在右边：

$$Ag_2O \longrightarrow Ag$$

② 将氧化数有变化的元素的原子（和氧化数不变的非氢、氧原子）配平：

$$Ag_2O \longrightarrow 2Ag$$

③ 在缺少 n 个氧原子的一侧加上 n 个 H_2O，以平衡氧原子：

$$Ag_2O \longrightarrow 2Ag + H_2O$$

④ 在缺少 n 个氢原子的一侧加上 n 个 H_2O，同时在另一侧加上 n 个 OH^-，以平衡氢原子：

$$Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2Ag + 2OH^-$$

⑤ 加电子以平衡电荷，完成电极反应式的配平：

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \Longrightarrow 2Ag + 2OH^-$$

要注意介质条件，在酸性介质中不应出现碱性物质，如 OH^-，S^{2-} 等；而在碱性介质中则不应出现酸性物质，如 H^+，Zn^{2+} 等。

根据电对的存在形式，有时可以判断出介质条件。

中学阶段曾学习过氧化还原反应方程式的配平，要根据化合价的变化来判断电子转移数，更确切地说要根据氧化数的变化进行判断。因此，以前学习的配平方法可以称为氧化数法。

在学习并掌握了电极反应式的书写和配平方法后，可以将其发展成配平氧化还原方程式的一种新方法。

这种新的配平方法称为离子-电子法。这种方法的关键是把氧化还原反应表示成两个电极反应。在分别配平这两个电极反应后，将其合成为一个配平的氧化还原反应方程式。该方法的优点是适用于那些只给出了主要反应物和生成物的不完整的氧化还原反应方程式及某些离子方程式。

例 10-4　配平氧化还原反应方程式

$$MnO_4^- + H_2SO_3 \longrightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$$

解：从 H_2SO_3 的存在形式，可以判断出反应的介质为酸性介质。

① 将反应写成两个电对：

$$MnO_4^-/Mn^{2+} \qquad SO_4^{2-}/H_2SO_3$$

② 分别配平这两个电对的电极反应：

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (1)$$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Longrightarrow H_2SO_3 + H_2O \qquad (2)$$

③ 调整两式中 e^- 的化学计量数,使之均等于其最小公倍数:

(1)×2: $$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- \Longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

(2)×5: $$5SO_4^{2-} + 20H^+ + 10e^- \Longrightarrow 5H_2SO_3 + 5H_2O$$

④ 两式相减,得

$$2MnO_4^- + 5H_2SO_3 \Longrightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+ + 3H_2O$$

从最后的配平结果看出,题目中给出的只是一个生成物不全的式子,这样的化学方程式很适合采用离子-电子法来配平。

例 10-5 配平 $MnO_4^- + SO_3^{2-} —— MnO_4^{2-} + SO_4^{2-}$

解:从 SO_3^{2-} 的存在形式,看出反应的介质是碱性介质。

① $MnO_4^- —— MnO_4^{2-}$ $SO_4^{2-} —— SO_3^{2-}$

② $$MnO_4^- + e^- \Longrightarrow MnO_4^{2-} \qquad (1)$$

$$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \Longrightarrow SO_3^{2-} + 2OH^- \qquad (2)$$

③ (1)×2-(2),得

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \Longrightarrow 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

其他一些氧化还原反应配平方法可参考本章“拓展学习资源”。

10.2 电池反应的热力学

10.2.1 电动势 $E^\ominus_池$ 和电池反应的 $\Delta_r G^\ominus_m$ 的关系

化学反应 $Zn + Cu^{2+} \Longrightarrow Cu + Zn^{2+}$ 在烧杯中进行时,虽有电子转移,但不产生电流,属于恒温恒压无非体积功的过程。其进行方向的判据是 $\Delta_r G \leqslant 0$。

若利用铜锌原电池完成上述反应,则有电流产生。该反应属于恒温恒压有非体积功——电功 W 的过程。

在第 2 章化学热力学基础中研究过这类反应,其进行方向的判据是

$$-\Delta_r G \geqslant -W$$

过程中体系所做的电功等于电荷量与电势差之积,即 $-W = qE_池$。

当反应进度为 ξ 时,转移电子的物质的量为 n,电荷量为 q,则

$$q = nF$$

式中法拉第常数 $F = 96500\ C \cdot mol^{-1}$。故体系所做的电功 $-W$ 可由下式表示:

$$-W = nE_{池}F$$

一般认为，电池反应的进行方式是可逆的。故有

$$-\Delta_r G = -W \tag{10-4}$$

即
$$\Delta_r G = -nE_{池}F \tag{10-5}$$

式(10-4)和式(10-5)中，等号两边的单位均统一于 J。

若将式(10-5)的两边同时除以反应进度 ξ：

$$\frac{\Delta_r G}{\xi} = -\frac{nE_{池}F}{\xi}$$

即得公式
$$\Delta_r G_m = -zE_{池}F \tag{10-6}$$

式中 z 为转移电子的化学计量数，等号两边的单位统一于 $J \cdot mol^{-1}$。

当各反应物均为标准状态时，$E_{池}$ 即是 $E^{\ominus}_{池}$，而式(10-6)则变成

$$\Delta_r G^{\ominus}_m = -zE^{\ominus}_{池}F \tag{10-7}$$

$E_{池}$ 和 $E^{\ominus}_{池}$ 的关系，相当于 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G^{\ominus}_m$ 的关系，关于这一点后面还要详细地讨论。

$E_{池}>0$，说明氧化还原反应可以以原电池的方式完成。由公式

$$\Delta_r G_m = -zE_{池}F$$

可以计算出电池反应的 $\Delta_r G_m<0$，于是说明该氧化还原反应在恒温恒压不做非体积功的条件下可以进行。

10.2.2 $E^{\ominus}_{池}$和电池反应的$K^{\ominus}$的关系

由 $\Delta_r G^{\ominus}_m = -RT\ln K^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G^{\ominus}_m = -zE^{\ominus}_{池}F$ 联立，可得

$$zE^{\ominus}_{池}F = RT\ln K^{\ominus}$$

故
$$E^{\ominus}_{池} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}$$

换底，得
$$E^{\ominus}_{池} = \frac{2.303RT}{zF}\lg K^{\ominus}$$

298 K 时，可以写成

$$E^{\ominus}_{池} = \frac{0.059\ \mathrm{V}}{z}\lg K^{\ominus} \tag{10-8}$$

所以
$$\lg K^{\ominus}=\frac{zE^{\ominus}_{池}}{0.059\ \text{V}} \tag{10-9}$$

从而可以由 $E^{\ominus}_{池}$ 求得氧化还原反应的平衡常数 $K^{\ominus}$，以讨论反应进行的程度和限度。

例 10-6 利用电化学方法求反应

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

298 K 时的 $K^{\ominus}$。

解：利用电化学的方法，先将反应设计成原电池，求出电动势 $E^{\ominus}_{池}$，再求出 $K^{\ominus}$。

将反应分解成两个电极反应，并从表中查出其 $E^{\ominus}$。

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad E^{\ominus}_{+} = 0.34\ \text{V}$$

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn \qquad E^{\ominus}_{-} = -0.76\ \text{V}$$

$$E^{\ominus}_{池} = E^{\ominus}_{+} - E^{\ominus}_{-} = 0.34\ \text{V} - (-0.76\ \text{V}) = 1.10\ \text{V}$$

将 $E^{\ominus}_{池} = 1.10\ \text{V}$，$z=2$ 代入公式 $\lg K^{\ominus}=\frac{zE^{\ominus}}{0.059\ \text{V}}$ 中，得

$$\lg K^{\ominus} = 37.3$$

$$K^{\ominus} = 2.0\times10^{37}$$

值得注意的是，当 $E^{\ominus}_{池} = 0.20\ \text{V}$ 时，$K^{\ominus}$就可以达到 10^3数量级，反应进行的程度已经相当大了。

不仅氧化还原反应，一些非氧化还原反应也可以设计成原电池，以求出其 $K^{\ominus}$。

例 10-7 利用电化学方法求反应

$$AgCl = Ag^+ + Cl^-$$

298 K 时的 $K^{\ominus}$。

解：关键是设计电池反应。

在反应式的两边各引进一种相关物质 Ag，反应方程式变成

$$AgCl + Ag = Ag^+ + Ag + Cl^-$$

分成为
$$AgCl + e^- = Ag + Cl^- \qquad E^{\ominus}_{+} = 0.22\ \text{V}$$

$$Ag^+ + e^- = Ag \qquad E^{\ominus}_{-} = 0.80\ \text{V}$$

$$E^{\ominus}_{池} = E^{\ominus}_{+} - E^{\ominus}_{-} = 0.22\ \text{V} - 0.80\ \text{V} = -0.58\ \text{V}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}}{0.059\ \text{V}} = -\frac{0.58}{0.059} = -9.83$$

所以 $K^{\ominus} = 1.5\times10^{-10}$，这个 $K^{\ominus}$ 就是 AgCl 的 $K^{\ominus}_{sp}$。

10.2.3 E 和$E^{\ominus}$的关系——能斯特方程

1. 电动势的能斯特方程

对于电池反应 $a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$,有化学反应等温式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\frac{[c(C)]^c[c(D)]^d}{[c(A)]^a[c(B)]^b} \tag{10-10}$$

将 $\Delta_r G_m = -zE_{池}F$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zE_{池}^{\ominus}F$ 代入式(10-10)中,得

$$-zE_{池}F = -zE_{池}^{\ominus}F + RT\ln\frac{[c(C)]^c[c(D)]^d}{[c(A)]^a[c(B)]^b} \tag{10-11}$$

故有
$$E_{池} = E_{池}^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{[c(C)]^c[c(D)]^d}{[c(A)]^a[c(B)]^b}$$

换底,得
$$E_{池} = E_{池}^{\ominus} - \frac{2.303RT}{zF}\lg\frac{[c(C)]^c[c(D)]^d}{[c(A)]^a[c(B)]^b}$$

298 K 时,有
$$E_{池} = E_{池}^{\ominus} - \frac{0.059\ \text{V}}{z}\lg\frac{[c(C)]^c[c(D)]^d}{[c(A)]^a[c(B)]^b} \tag{10-12}$$

即
$$E_{池} = E_{池}^{\ominus} - \frac{0.059\ \text{V}}{z}\lg Q \tag{10-13}$$

式(10-12)和式(10-13)反映了 298 K 时非标准电动势和标准电动势的关系,即在非标准浓度时电动势偏离标准电动势的状况。这个方程式是 1889 年由德国人能斯特(Nernst)提出的,称为能斯特方程。

2. 电极电势的能斯特方程

将电池反应$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$ 分成两个半电池反应:

正极 $a\,A + z\,e^- \rightleftharpoons c\,C$ A:氧化型 C:还原型

负极 $d\,D + z\,e^- \rightleftharpoons b\,B$ D:氧化型 B:还原型

电池反应电动势的能斯特方程为

$$E_{池} = E_{池}^{\ominus} - \frac{0.059\ \text{V}}{z}\lg\frac{[c(C)]^c[c(D)]^d}{[c(A)]^a[c(B)]^b}$$

将其改写成如下形式:

$$E_+ - E_- = (E_+^{\ominus} - E_-^{\ominus}) - \frac{0.059\ \text{V}}{z}\lg\frac{[c(C)]^c[c(D)]^d}{[c(A)]^a[c(B)]^b}$$

将正极和负极的数据分别归在一起，得

$$E_{+}-E_{-}=\left\{E_{+}^{\ominus}+\frac{0.059\ \mathrm{V}}{z}\lg\frac{[c(\mathrm{A})]^{a}}{[c(\mathrm{C})]^{c}}\right\}-\left\{E_{-}^{\ominus}+\frac{0.059\ \mathrm{V}}{z}\lg\frac{[c(\mathrm{D})]^{d}}{[c(\mathrm{B})]^{b}}\right\}$$

对应有 $E_{+}=E_{+}^{\ominus}+\frac{0.059\ \mathrm{V}}{z}\lg\frac{[c(\mathrm{A})]^{a}}{[c(\mathrm{C})]^{c}}$ $E_{-}=E_{-}^{\ominus}+\frac{0.059\ \mathrm{V}}{z}\lg\frac{[c(\mathrm{D})]^{d}}{[c(\mathrm{B})]^{b}}$

一般关系式为

$$E=E^{\ominus}+\frac{0.059\ \mathrm{V}}{z}\lg\frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \tag{10-14}$$

式(10-14)称为电极电势的能斯特方程。它反映了 298 K 时非标准电极电势和标准电极电势的关系。

注意，能斯特方程中的[氧化型]和[还原型]必须严格地按照电极反应式写。可以通过下面两个例子来说明这个问题。例如：298 K 时电极反应

$$Cr_2O_7^{2-}+14H^{+}+6e^{-}\rightleftharpoons 2Cr^{3+}+7H_2O$$

的能斯特方程为

$$E=E^{\ominus}+\frac{0.059\ \mathrm{V}}{6}\lg\frac{c(Cr_2O_7^{2-})[c(H^{+})]^{14}}{[c(Cr^{3+})]^{2}}$$

又如，298 K 时电极反应 $2H^{+}+2e^{-}\rightleftharpoons H_2$ 的能斯特方程为

$$E=E^{\ominus}+\frac{0.059\ \mathrm{V}}{2}\lg\frac{[c(H^{+})]^{2}}{\frac{p(H_2)}{p^{\ominus}}}$$

10.2.4 水溶液中离子的热力学函数

水溶液中离子的热力学数据，在第 2 章的化学热力学基础中没有涉及，在本书的附录 4“一些单质和化合物的热力学数据”里也没有给出。水溶液中离子的热力学数据也是一种相对的值，其零点的规定是，浓度为 1 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的 $H^{+}(aq)$，其 $\Delta_f G_m^{\ominus}=0$，$\Delta_f H_m^{\ominus}=0$ 和 $S_m^{\ominus}=0$。

其余离子的热力学数据都是相对于这一规定而言的。

现将一些离子及以水溶液状态存在的物质的热力学数据列在表 10-2 中，以供计算时查阅。

表 10-2　水溶液中一些物质的热力学数据(298 K)

	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
Li^+	-278.47(8)	-293.30	12.24(15)
Na^+	-240.34(6)	-261.88	58.45(15)
K^+	-252.14(8)	-283.26	101.20(20)
Rb^+	-251.12(10)	-283.97	121.75(25)
Cs^+	-258.00(50)	-292.0	132.1(5)
NH_4^+	-133.26(25)	-79.37	111.17(40)
Be^{2+}	-382.8	-379.7	-129.7
Mg^{2+}	-467.0(6)	-454.8	-137.(4)
Ca^{2+}	-543.0(10)	-553.54	-56.2(10)
Sr^{2+}	-545.8	-559.44	-32.6
Ba^{2+}	-537.64	-560.74	9.6
Al^{3+}	-538.4(15)	-485.3	-325.(10)
Ga^{3+}	-211.7	-159.0	-331.0
In^{3+}	-105.0	-98.0	-151.0
Tl^+	5.36	-32.38	125.5
Tl^{3+}	196.6	214.6	-192.0
Pb^{2+}	0.92(25)	-24.4	18.5(10)
Sn^{2+}(在盐酸中)	-8.9(10)	-27.2	-16.7(40)
Sn^{4+}(在盐酸中)	30.5	2.5	-117
Cu^+	71.67	50.00	40.6
Cu^{2+}	64.9(10)	65.52	-98.(4)
Ag^+	105.79(8)	77.12	73.45(40)
Zn^{2+}	-153.39(20)	-147.1	-109.8(5)
Cd^{2+}	-75.92(60)		-72.8(15)
Hg^+	166.87(50)		65.74(80)
Hg^{2+}	170.21(20)		-36.19(80)
Mn^{2+}	-220.75	-228.1	-73.6
Fe^{2+}	-89.1	-78.87	-137.7
Fe^{3+}	-48.5	-4.7	-315.9
Co^{2+}	-58.2	-54.4	-113
Ni^{2+}	-54.0	-45.6	-128.9
F^-	-335.35(65)	-278.8	-13.8(8)

续表

	$\Delta_f H_m^{\ominus}/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta_f G_m^{\ominus}/(kJ\cdot mol^{-1})$	$S_m^{\ominus}/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
Cl^-	−167.08(10)	−131.3	56.60(20)
Br^-	−121.41(15)	−103.97	82.55(20)
I^-	−56.78(5)	−51.59	106.45(30)
HS^-	−16.3(15)	12.05	67.(5)
OH^-	−230.015(40)	−157.28	−10.90(20)
NO_3^-	−206.85(40)	−111.3	146.70(40)
$H_2PO_4^-$	−1302.6(15)	−1130.39	92.5(15)
HPO_4^{2-}	−1299.0(15)	−1089.26	−33.5(15)
PO_4^{3-}	−1277.4	−1018.8	−220.5
ClO^-	−107.1	−36.8	41.8
ClO_3^-	−104.0	−8.0	162.3
BrO_3^-	−67.07	18.6	161.71
IO_3^-	−221.3	−128.0	118.4
HSO_4^-	−886.9(10)	−755.9	131.7(30)
SO_4^{2-}	−909.34(40)	−744.5	18.50(40)
HCO_3^-	−689.93(20)	−586.85	98.4(5)
CO_3^{2-}	−675.23(25)	−527.9	−50.0(10)
CN^-	150.6	172.4	94.1
Ac^-	−486.0	−369.3	86.6
$C_2O_4^{2-}$	−825.1	−673.9	45.6
MnO_4^-	−541.4	−447.3	191.2
CrO_4^{2-}	−881.15	−727.85	50.21
$Cr_2O_7^{2-}$	−1490.3	−1301.2	261.9
HCN	107.11	119.66	124.7
HF	−320.08	−296.86	88.7
HClO	−120.9	−79.9	142
H_2S	−38.6(15)	−27.87	126.(5)
H_2CO_3	−699.65	−623.16	187.4
H_3PO_4	−1288.34	−1142.65	158.2

注：本表数据摘自 James G Speight. Lange's Handbook of Chemistry. 16th ed. New York：McGraw-Hill Companies Inc，2005：Table 1.56.

前面学习过一个与上述规定意义相近的知识点，即

$$2H^+ + 2e^- \Longrightarrow H_2 \qquad E^{\ominus}(H^+/H_2) = 0\ V$$

这意味着规定了 H^+和 H_2 在标准状态下其吉布斯自由能 G 的值相等。

例 10-8　查相关热力学数据表，计算下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$，并求出其 298 K 时的平衡常数 $K^\ominus$。

(1) $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

(2) $AlPO_4 \rightleftharpoons Al^{3+} + PO_4^{3-}$

解：查附录 14 及表 10-2，得如下热力学数据：

物质	H_2CO_3	HCO_3^-	$AlPO_4$	Al^{3+}	PO_4^{3-}
$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	-623.16	-586.85	-1617.9	-485.3	-1018.8

由公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus$ (生成物) $- \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus$ (反应物)，可得

(1) $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(HCO_3^-) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2CO_3)$

$= -586.85\ kJ\cdot mol^{-1} - (-623.16\ kJ\cdot mol^{-1})$

$= 36.31\ kJ\cdot mol^{-1}$

即反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 $36.31\ kJ\cdot mol^{-1}$。

由公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 得

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$$

将数值代入上式，得

$$\ln K^\ominus = -\frac{36.31\times10^3\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times298\ K} = -14.66$$

故 298 K 时反应的平衡常数　　$K^\ominus = 4.3\times10^{-7}$

这一平衡常数即 H_2CO_3 的第一级解离常数。

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(Al^{3+}) + \Delta_f G_m^\ominus(PO_4^{3-}) - \Delta_f G_m^\ominus(AlPO_4)$

$= -485.3\ kJ\cdot mol^{-1} + (-1018.8\ kJ\cdot mol^{-1}) - (-1617.9\ kJ\cdot mol^{-1})$

$= 113.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

故反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 $113.8\ kJ\cdot mol^{-1}$。

由公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 得

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$$

将数值代入上式，得

$$\ln K^\ominus = -\frac{113.8\times10^3\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times298\ K} = -45.93$$

故 298 K 时反应的平衡常数　　$K^\ominus = 1.1\times10^{-20}$

这一平衡常数即 $AlPO_4$ 的溶度积常数。

10.3 影响电极电势的因素

从电极电势的能斯特方程 $E=E^{\ominus}+\frac{0.059\ \text{V}}{z}\lg\frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$ 可以看出，若电对的氧化型浓度增大，则 E 增大，比 $E^{\ominus}$ 要大；若电对的还原型浓度增大，则 E 减小，比 $E^{\ominus}$ 要小。因此，凡影响氧化型浓度、还原型浓度的因素，都将影响电极电势的值。这种关系可以从酸度的影响、沉淀物生成的影响和配位化合物生成的影响 3 个方面加以讨论。

10.3.1 酸度对电极电势的影响

显然，在电极反应式中若出现 H^+ 或 OH^- 时，酸度则会影响电极电势 E。

例 10-9 标准氢电极的电极反应为

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \qquad E^{\ominus}=0\ \text{V}$$

若 H_2 的分压保持不变，将溶液换成 1.0 mol·dm^{-3} HAc 溶液，求其电极电势 E。

解：

$$E=E^{\ominus}+\frac{0.059\ \text{V}}{2}\lg\frac{[c(H^+)]^2}{\frac{p(H_2)}{p^{\ominus}}}$$

因为 H_2 的分压保持不变，所以关键在于 $c(H^+)$。

HAc 溶液的 $c(H^+)$ 可由下式求得：

$$c(H^+)=\sqrt{K_a^{\ominus}c}=\sqrt{1.8\times10^{-5}\times1.0}$$

所以 $$[c(H^+)]^2=K_a^{\ominus}c=1.8\times10^{-5}$$

代入能斯特方程 $$E=E^{\ominus}+\frac{0.059\ \text{V}}{2}\lg(1.8\times10^{-5})$$

求得 $$E=-0.14\ \text{V}$$

由于氧化型物质 H^+ 的浓度减小，所以电极电势 E 减小，比 $E^{\ominus}$ 小。

例 10-10 计算下面原电池的电动势：

$$(-)\text{Pt}\mid H_2(p^{\ominus})\mid H^+(10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})\parallel H^+(10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})\mid H_2(p^{\ominus})\mid \text{Pt}(+)$$

解：正极和负极的电极反应均为

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$$

由能斯特方程 $$E=E^{\ominus}+\frac{0.059\ \text{V}}{2}\lg\frac{[c(H^+)]^2}{\frac{p(H_2)}{p^{\ominus}}}$$

得 $E_{+}=E_{+}^{\ominus}+\frac{0.059\ \text{V}}{2}\lg(10^{-2})^{2}$ $E_{-}=E_{-}^{\ominus}+\frac{0.059\ \text{V}}{2}\lg(10^{-3})^{2}$

所以电动势可由下式算出：

$$E_{池}=E_{+}-E_{-}=E_{+}^{\ominus}-E_{-}^{\ominus}+\frac{0.059\ \text{V}}{2}\lg\left(\frac{10^{-2}}{10^{-3}}\right)^{2}$$

因为正极和负极都是氢电极，所以 $E_{+}^{\ominus}-E_{-}^{\ominus}=0$

故 $E_{池}=0\ \text{V}+0.059\ \text{V}\times\lg10=0.059\ \text{V}$

例 10-10 提到的原电池，其正极和负极都是氢电极，两极之间的不同仅在于溶液的浓度有差别，这种原电池称为浓差电池。下面考察反应的具体情况：

正极实际进行的反应为

$$2H^{+}(浓溶液中的)+2e^{-} = H_2$$

负极实际进行的反应为

$$H_2 = 2H^{+}(稀溶液中的)+2e^{-}$$

所以电池反应为

$$H^{+}(浓溶液中的) = H^{+}(稀溶液中的)$$

即 H^{+}从浓溶液向稀溶液中转移，当两池浓度相等，即浓差消失时，$E=0$。

电动势 $E_{池}$ 也可以用电动势的能斯特方程进行计算。

$$E_{池}=E_{池}^{\ominus}-\frac{0.059\ \text{V}}{1}\lg\frac{c(H^{+})_{生成物}}{c(H^{+})_{反应物}}=0\ \text{V}-\frac{0.059\ \text{V}}{1}\lg\frac{10^{-3}}{10^{-2}}=0.059\ \text{V}$$

10.3.2 电势-pH 图

1. 电势-pH 图的基本概念

通过上面的讨论可知，电极反应式中有 H^{+}或 OH^{-}时，其电极电势 E 要受 pH 的影响。以 pH 为横坐标，以 E 为纵坐标作图，即得该电极反应的电势-pH 图。

电对 H_3AsO_4/H_3AsO_3的电极反应为

$$H_3AsO_4+2H^{+}+2e^{-} = H_3AsO_3+H_2O \qquad E^{\ominus}=0.56\ \text{V}$$

其能斯特方程为

$$E=E^{\ominus}+\frac{0.059\ \text{V}}{2}\lg\frac{c(H_3AsO_4)[c(H^{+})]^{2}}{c(H_3AsO_3)}$$

当 $c(H_3AsO_4)=c(H_3AsO_3)$时，有

$$E=E^{\ominus}+0.059\ \text{V}\ \lg c(\text{H}^+)$$

即

$$E=0.56\ \text{V}-0.059\ \text{V}\ \text{pH} \qquad (10\text{-}15)$$

式(10-15)是 H_3AsO_4 和 H_3AsO_3 均处于标准状态时,E 与 pH 的关系式,这是一直线方程。取两点(pH = 0, E = 0.56 V)和(pH = 2, E = 0.44 V),作出该电极反应的电势-pH 图,见图 10-6 中的 As 线。

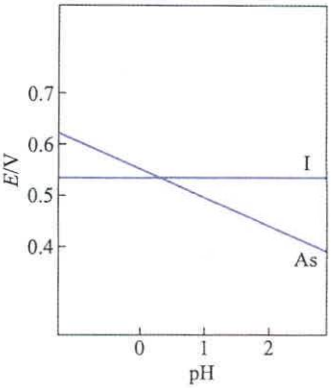


图 10-6 电势-pH 图

由此可见,电势-pH 图相当于讨论酸度对电极电势影响的能斯特方程在直角坐标系中的图像,用图像讨论问题有比解析式直观的优点。

在 As 线的上方,电极电势高于电对 H_3AsO_4/H_3AsO_3 的 E 值,所以 H_3AsO_3 将被氧化成 H_3AsO_4。在 As 线的下方,电极电势低于电对 H_3AsO_4/H_3AsO_3 的 E 值,所以 H_3AsO_4 将被还原成 H_3AsO_3。所以 As 线的上方氧化型 H_3AsO_4 稳定;As 线的下方还原型 H_3AsO_3 稳定。

一个重要的结论是,电对的电势-pH 线的上方,是该电对的氧化型的稳定区;电对的电势-pH 线的下方,是该电对的还原型的稳定区。

电对 I_2/I^- 的电极反应为

$$I_2+2e^- \longrightarrow 2I^- \qquad E^{\ominus}=0.54\ \text{V}$$

该反应式中没出现 H^+ 和 OH^-,故 E 与 pH 无关。它的电势-pH 图是一条与横坐标轴平行的直线,见图 10-6 中的 I 线。

在 I 线的上方,电极电势高于电对 I_2/I^- 的 E 值,所以 I^- 将被氧化成 I_2。在 I 线的下方,电极电势低于电对 I_2/I^- 的 E 值,所以 I_2 将被还原成 I^-。

I 线的上方是氧化型 I_2 的稳定区;I 线的下方是还原型 I^- 的稳定区。

将电对 H_3AsO_4/H_3AsO_3 和电对 I_2/I^- 的电势-pH 图画在同一坐标系中,得到的图 10-6 可以用来分析和判断两电对之间的氧化还原反应。

从图 10-6 可以看出,当 pH = 0,或在更强的酸性介质中,电对 H_3AsO_4/H_3AsO_3 的电极电势高于电对 I_2/I^- 的电极电势。体系中将发生的反应是 H_3AsO_4 氧化 I^-,还原产物为 H_3AsO_3,氧化产物为 I_2。用离子-电子法可以很容易地写出并配平该反应方程式。

$$H_3AsO_4+2I^-+2H^+ \longrightarrow H_3AsO_3+I_2+H_2O$$

当 pH=1，或在 pH 更大些的介质中，电对 H_3AsO_4/H_3AsO_3 的电极电势低于电对 I_2/I^- 的电极电势。体系中将发生的反应是 I_2 氧化 H_3AsO_3，还原产物 I^-，氧化产物为 H_3AsO_4。

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \longequal H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

2. H_2O 体系的电势-pH 图

一种物质可能出现在几个不同的电对中，若将这几个电对的电势-pH 线画在同一个坐标系中，便可以得到这种物质的较为全面的电势-pH 图。这种图对于研究与该物质相关的氧化还原反应很有意义。下面以 H_2O 体系为例进行讨论。

在电对 H_2O/H_2 中，H_2O 为氧化型，其中 H 元素的氧化数为+1；H_2 为还原型，其中 H 元素的氧化数为 0。

配平这个电对的电极反应，氧化型写在左边，还原型写在右边：

$$H_2O —— H_2$$

右边缺少一个氧原子，加一个 H_2O 将氧原子配平：

$$H_2O —— H_2 + H_2O$$

左边加两个 H^+，将氢原子配平：

$$H_2O + 2H^+ —— H_2 + H_2O$$

左边加两个 e^-，将电荷配平：

$$H_2O + 2H^+ + 2e^- \longequal H_2 + H_2O$$

这个电极反应就是氢电极的电极反应

$$2H^+ + 2e^- \longequal H_2 \qquad E^{\ominus} = 0\ \text{V}$$

当 H_2 处于标准状态时，该电极反应的能斯特方程可表示为

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059\ \text{V}}{2}\lg[c(H^+)]^2$$

即

$$E = E^{\ominus} + 0.059\ \text{V}\ \lg c(H^+)$$

$$E = -0.059\ \text{V pH} \qquad \text{(a)}$$

E 与 pH 是直线关系，取两个点（pH=0，E=0 V）和（pH=14，E=-0.83 V），画出 H_2O 的电势-pH 图中的 a 线，见图 10-7。

在电对 O_2/H_2O 中，O_2 为氧化型，其中 O 元素的氧化数为 0；H_2O 为还原型，其中 O 元素的氧化数为-2。其电极反应式为

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \xlongequal{} 2H_2O \qquad E^{\ominus} = 1.23\ V$$

当 O_2 处于标准状态时,该电极反应的能斯特方程可表示为

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059\ V}{4}\lg[c(H^+)]^4 = E^{\ominus} + 0.059\ V\ \lg c(H^+)$$

即

$$E = 1.23\ V - 0.059\ V\ pH \tag{b}$$

选取两点(pH = 0, E = 1.23 V)和(pH = 14, E = 0.40 V),画出 H_2O 的电势-pH 图中的 b 线,见图 10-7。

a 线和 b 线将平面划分成 3 个部分。整个 H_2O 的电势-pH 图,就是由 a,b 两线和被这两条线将图分成的 3 个部分构成的。

a 线表示电极反应 $2H^+ + 2e^- \xlongequal{} H_2$,所以也称为氢线。

b 线表示电极反应 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \xlongequal{} 2H_2O$,所以也称为氧线。

b 线上方是 O_2 的稳定区,a 线下方是 H_2 的稳定区,b 线下 a 线上的区域是 H_2O 的稳定区。

由于动力学的原因,H_2O 的稳定区比 a 线和 b 线所规定的区域要大。H_2O 的实际稳定区是 a 线向下,b 线向上各移动 0.5 V,即由 a'线和 b'线所规定的区域,见图 10-8。

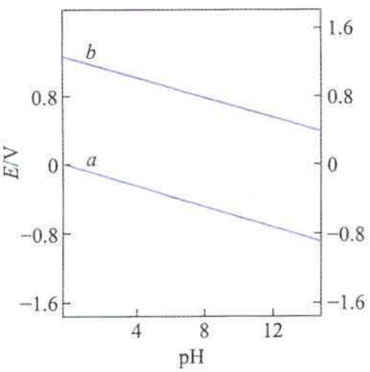


图 10-7 H_2O 体系的电势-pH 图

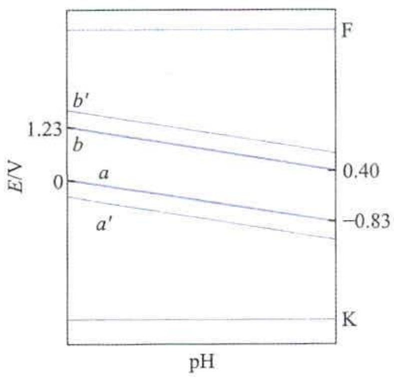


图 10-8 H_2O 的实际稳定区

在图 10-8 中,同时画出了下列两个电极反应的电势-pH 线:

$$F_2 + 2e^- \xlongequal{} 2F^-$$
$$E^{\ominus} = 2.87\ V \qquad (F\ 线)$$
$$K^+ + e^- \xlongequal{} K$$
$$E^{\ominus} = -2.93\ V \qquad (K\ 线)$$

因为电极反应中没有 H^+ 和 OH^-，故 F 线和 K 线都是平行于横轴的直线。

F 线的上方，是氧化型 F_2 的稳定区，下方是还原型 F^- 的稳定区；K 线的上方是氧化型 K^+ 的稳定区，下方是还原型 K 的稳定区。

F 线在 b' 线的上方，所以电对 F_2/F^- 的氧化型 F_2 可以将电对 O_2/H_2O 的还原型 H_2O 氧化成 O_2，而自身被还原成 -1 氧化态。即

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

K 线在 a' 线的下方，所以电对 H_2O/H_2 的氧化型 H_2O 可以将电对 K^+/K 的还原型 K 氧化成 K^+，而自身被还原成 H_2。即

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$$

F_2 和 K 在 H_2O 中不能稳定存在。所以尽管 F_2 和 K 是很强的氧化剂和很强的还原剂，但是却不能在水中使用。

考察电对 $M_nO_4^-/Mn^{2+}$，其电极反应为

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\ominus = 1.51\ V$$

$E^\ominus$ 值落在了虚线（a' 和 b'）所规定的 H_2O 的稳定区域内，故高锰酸钾在水中可以作为重要的氧化剂使用。但由于这个值不在实线（a 和 b）所规定的 H_2O 的热力学稳定区域内，故高锰酸钾在水中不能长期稳定存在。

3. 铬体系的电势-pH 图

以上的几个电势-pH 图都很简单，只是一两个电极反应的图示。现在来考察一个氧化数复杂的体系——铬体系。

图 10-9 中的一些线段所表示的电极反应（或反应）如下：

AD $\qquad Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

HI $\qquad CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 5OH^-$

JL $\qquad CrO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Cr + 4OH^-$

以上 3 条线不与坐标轴平行，因为它们表示的电极反应中有 H^+ 或 OH^-。

BE $\qquad Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$

这条线与横轴平行，因为它表示的电极反应中没有 H^+ 或 OH^-。

GH $\qquad Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$

这条线与纵轴平行，因为它表示的不是电极反应。

各种氧化态的稳定区域在图中也有所体现，例如 $Cr_2O_7^{2-}$ 的稳定区域是四边形 *ADHG*，而 $Cr(OH)_3$ 的稳定区域是多边形 *DEFJIH*。

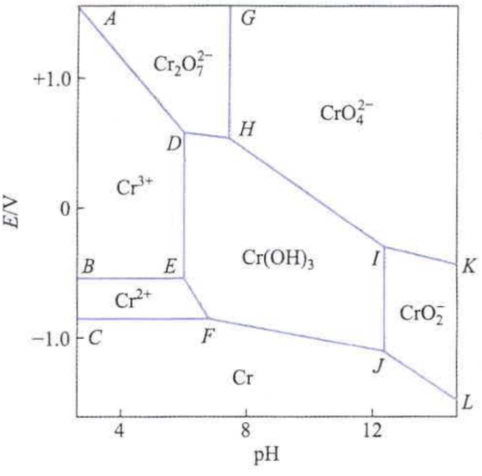


图 10-9 铬体系的电势-pH 图

10.3.3 沉淀生成对电极电势的影响

沉淀剂的加入，使得电对中的物质浓度因沉淀的生成而发生变化，必将引起电极电势的变化。根据能斯特方程，若氧化型浓度变小，则电极电势减小；若还原型浓度变小，则电极电势增大 。

例 10-11 已知 $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \qquad E^\ominus = 0.80\ V$

向标准 Ag-Ag^+电极的溶液中加入 KCl，使得 $c(Cl^-) = 1.0\times10^{-2}\ mol\cdot dm^{-3}$，求 E 值。

解：由反应 $AgCl \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$

得 $K_{sp}^\ominus(AgCl) = c(Ag^+)c(Cl^-) = 1.8\times10^{-10}$

故 $c(Ag^+) = \dfrac{K_{sp}^\ominus(AgCl)}{c(Cl^-)} = \dfrac{1.8\times10^{-10}}{1.0\times10^{-2}} = 1.8\times10^{-8}$

将 $c(Ag^+) = 1.8\times10^{-8}$ 和 $z=1$ 代入电极反应 $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ 的能斯特方程

$$E = E^\ominus + \frac{0.059\ V}{z}\lg\frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

得 $E = 0.80\ V + 0.059\ V\times\lg(1.8\times10^{-8}) = 0.34\ V$

例 10-12 已知 $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \qquad E^\ominus = 0.80\ V$

$K_{sp}^\ominus(AgI) = 8.5\times10^{-17}$，求电极反应 $AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$ 的 $E^\ominus$ 值。

分析：已知电极和未知电极的实质相同，均为+1 价 Ag 和单质 Ag 的问题。未知电极的电极反应 $AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$ 的标准状态是指 $c(I^-) = 1.0\ mol\cdot dm^{-3}$。所以未知电极的 $E^\ominus$ 相当于已知电极 $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ 的非标准状态的电极电势 E。这个非标准状态是由 $c(Ag^+)$ 决定的，而该 $c(Ag^+)$ 则是由 $c(I^-) = 1.0\ mol\cdot dm^{-3}$ 和 $K_{sp}^\ominus(AgI) = 8.5\times10^{-17}$ 决定的。

解：由反应
$$AgI \Longrightarrow Ag^+ + I^-$$
得
$$K_{sp}^{\ominus}(AgI)=c(Ag^+)c(I^-)=8.5\times10^{-17}$$
故
$$c(Ag^+)=\frac{K_{sp}^{\ominus}(AgI)}{c(I^-)}=\frac{8.5\times10^{-17}}{1.0}=8.5\times10^{-17}$$
将 $c(Ag^+)=8.5\times10^{-17}$ 和 $z=1$ 代入电极反应 $Ag^+ + e^- \Longrightarrow Ag$ 的能斯特方程
$$E=E^{\ominus}+\frac{0.059\ \text{V}}{z}\lg\frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$
得
$$E=0.80\ \text{V}+0.059\ \text{V}\times\lg(8.5\times10^{-17})=-0.15\ \text{V}$$

要掌握从已知电极电势去求算相关未知电极电势的方法，首先要清楚已知电极与相关的未知电极的电极电势的关系的实质——例 10-12 是由于氧化型与沉淀剂结合生成沉淀，从而氧化型浓度变小，致使 E 减小；其次，要了解变化的规律，若氧化型生成相同类型的沉淀，则沉淀物的 $K_{sp}^{\ominus}$ 越小，会导致 E 变得越小。见如下数据：

		$K_{sp}^{\ominus}$		$E^{\ominus}/\text{V}$	
$AgCl + e^- \Longrightarrow Ag + Cl^-$	AgCl	1.8×10^{-10}	变	0.22	变
$AgBr + e^- \Longrightarrow Ag + Br^-$	AgBr	5.4×10^{-13}	小	0.071	小
$AgI + e^- \Longrightarrow Ag + I^-$	AgI	8.5×10^{-17}	↓	-0.15	↓

若还原型生成沉淀，其浓度变小时，E 将变大；若氧化型和还原型同时生成沉淀，将变化后的浓度代入电极电势的能斯特方程中，也可通过计算得到变化后的 E。

某物质的加入，使得电对中的物质浓度因配位化合物的生成而发生变化，也将引起电极电势的变化。若氧化型的浓度因为生成配位化合物而变小，则 E 变小；若还原型的浓度因为生成配位化合物而变小，则 E 变大。

配位化合物的生成对电极电势产生的影响，其具体的计算，将在下一章配位化学基础中学习。

10.4　化学电源和电解

10.4.1　化学电源简介

电池作为化学电源极其广泛地用于科学研究、生产与日常生活各领域，这是电化学理论在实际中应用的结果。

锌锰电池 这种电池的构造如图 10-10 所示，中央的石墨棒是正极板，其周围有 MnO_2。锌皮是负极。两极间有 NH_4Cl，$ZnCl_2$ 和淀粉，呈糊状。这种锌锰电池称为干电池。

正极发生的反应

$$2NH_4^+ + 2e^- \Longrightarrow 2NH_3 + H_2$$

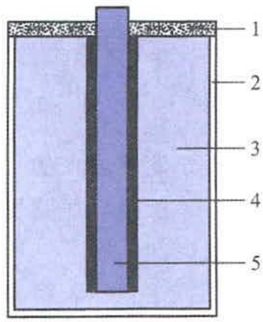
除掉生成的氢气的反应

$$H_2 + 2MnO_2 \Longrightarrow Mn_2O_3 + H_2O$$

或者将整个正极反应写成

$$2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e^- \Longrightarrow 2NH_3 + Mn_2O_3 + H_2O$$

负极发生的反应　　$Zn \Longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$



1—封盖；2—锌皮负极；3—NH_4Cl, $ZnCl_2$, 淀粉糊；4—MnO_2；5—石墨棒正极

图 10-10 锌锰电池示意图

这是一种酸性电池，但是随着生成的 NH_3 不断溶于体系中，pH 将逐渐升高。

锌锰电池属于一次性电池，放电后不能充电再生。

银锌电池 银锌电池的特点是质量轻、体积小。电子手表、计算器等使用的纽扣电池都是银锌电池。

银锌电池的负极是金属 Zn，正极是 Ag_2O 和石墨混合成的膏状物质。银锌电池属于碱性电池，电解质是浓 KOH 溶液。

正极发生的反应　　$Ag_2O + H_2O + 2e^- \Longrightarrow 2Ag + 2OH^-$

负极发生的反应　　$Zn + 2OH^- \Longrightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$

铅蓄电池 铅蓄电池是一种单液电池。其电池符号为

$$(-)Pb \mid H_2SO_4(\text{浓度}) \mid PbO_2(+)$$

铅蓄电池的负极是海绵状态的金属铅，其正极的铅板上涂有二氧化铅，两极同时与密度为 1.28 $g \cdot cm^{-3}$ 的硫酸接触。

正极发生的反应　　$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

负极发生的反应　　$Pb + SO_4^{2-} \Longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$

电池反应　　$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \Longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

$$E^\ominus_{\text{池}} = E^\ominus_+ - E^\ominus_- = 1.69\ \text{V} - (-0.36\ \text{V}) = 2.05\ \text{V}$$

电池中的 $PbSO_4$ 是电池反应的生成物，这一点可以从正、负两极发生的半反应式中看出，也可以从电池反应式中看出。将反应生成物 $PbSO_4$ 考虑在内，再加上正极的极板材料，铅蓄电池中各种物质的连接关系即成为

$$(-)Pb \mid PbSO_4(s) \mid H_2SO_4(\text{浓度}) \mid PbSO_4(s) \mid PbO_2(s) \mid Pb\ (+)$$

其负极属于金属-难溶盐-离子电极，是基础知识中涉及过的。正极的电极类型已不属于涉及过的 4 种基本类型，可见电极的类型是多样化的。

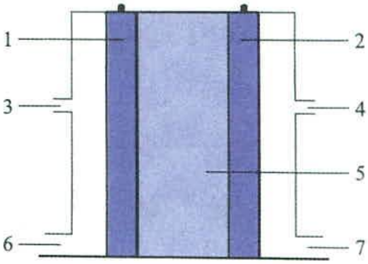
铅蓄电池常用于汽车，很笨重。这是一种可充电的电池。

近年发展起来的一种新技术，将铅蓄电池中的硫酸用硅溶胶加以固化，使得这种化学电源更加适用。

燃料电池　若将 H_2 或碳氢化合物的燃烧反应以原电池方式进行，则形成燃料电池。以燃料电池的方式实现这一能量转化，比起燃烧放热再发电，能量转化率要高得多。如图 10-11 所示的氢氧燃料电池，其电池反应

$$2H_2 + O_2 \xlongequal{} 2H_2O$$

是在碱性体系中完成的。



1—负极；2—正极；3—H_2 入口；4—O_2 入口；5—电解质溶液；6,7—H_2O及气体出口

图 10-11　氢氧燃料电池示意图

正极发生的反应　$O_2 + 2H_2O + 4e^- \xlongequal{} 4OH^-$

负极发生的反应　$H_2 + 2OH^- \xlongequal{} 2H_2O + 2e^-$

电池反应 $2H_2 + O_2 \xlongequal{} 2H_2O$ 是热力学上进行趋势极大的反应。燃料电池的成功与否在于选择适当的催化剂和电极材料，使得反应物能够顺利进行电极反应。可见，燃料电池的关键是动力学问题。

燃料电池显然是环境友好的无污染或低污染能源，但由于生产成本太高，所以其研究和开发工作进展较缓慢。到 20 世纪 60 年代以后，发达国家已经将燃料电池用于航天事业，并正在考虑将其用于日常生活。

镍氢电池　镍氢电池的正极是氧化镍电极，负极是燃料电池用的氢电极，固体电极和气体电极共存是镍氢电池的特点。负极的活性物质是氢气，它的压强在 $3\times10^5 \sim 40\times10^5$ Pa，镍氢电池是高压密封的可充电电池。

电池符号　$(-)Pt \mid H_2 \mid KOH(\text{或 } NaOH) \mid NiOOH(+)$

正极发生的反应　$NiOOH + H_2O + e^- \xlongequal{} Ni(OH)_2 + OH^-$

负极发生的反应　$\frac{1}{2}H_2 + OH^- \xlongequal{} H_2O + e^-$

电池反应　$NiOOH + \frac{1}{2}H_2 \xlongequal{} Ni(OH)_2$

这种电池的工作寿命很长，适用于卫星和航天飞机等。

锂电池 根据锂的存在形态,锂电池可分为锂金属电池和锂离子电池。

锂金属电池是用金属锂作负极活性物质的电池的总称。

目前生产的锂电池都是(不可充电的)一次电池,商品化的锂电池有 Li-I_2,Li-Ag_2CrO_4,Li-MnO_2,Li-SO_2 和 Li-$SOCl_2$ 电池。

锂电池的负极反应 $Li \longrightarrow Li^+ + e^-$

锂电极的标准电极电势很低(-3.04 V),以锂为负极组成的电池具有比能量高、电池电压高、放电电位平稳、工作温度范围宽(-40~50 ℃)、低温性能好、储存寿命长等优点。

锂硫电池、锂空气电池和锂氧化物电池等属于(可充电的)二次锂金属电池,但是在充放电循环过程中锂表面由于不均匀沉积易形成树状、团簇状、针状等不同形貌的金属锂,从而引发安全问题,无法商品化使用,目前还在进一步研发探索中。

锂离子电池是以 Li^+嵌入化合物为正、负极的可充电电池。正极采用锂化合物 Li_xCoO_2,Li_xNiO_2,$Li_2Mn_2O_4$,$LiFePO_4$ 或三元的 $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ 等;负极采用锂-碳层间化合物 Li_xC_6;电解质为溶解有 $LiPF_6$,$LiAsF_6$ 等的有机溶液或固态聚合物,两极间有高分子膜可使锂离子通过,而电子不能通过。

电池反应为 $Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC_6 \longrightarrow LiCoO_2 + 6C$

在充放电过程中,Li^+在两个电极之间往返嵌入和脱嵌,故锂离子电池被形象地称为“摇椅电池”。

锂离子电池工作电压高,一般为 3.3~3.8 V。它体积小,比能量高,自放电小,循环寿命长,可达 500~1000 次,且工作温度范围较宽,可在-20~55 ℃下工作。该电池设有安全装置,不仅使用安全,而且不会对环境造成污染,被称为绿色电池。

锂离子电池已在笔记本计算机、移动通信、小电器和电动车上得到了广泛应用,被认为是 21 世纪主要动力能源之一,并将在航空航天和储能方面得到更广泛的应用。

10.4.2 分解电压和超电势

迄今为止所讨论的电极电势,都是指以可逆的方式完成电池反应时电极所表现出的电势,称为可逆电极电势。可逆电极电势在解决电池反应热力学时有着十分重要的作用。

例如,在标准状态下,在酸性介质中,以氢氧原电池方式完成反应

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

正极发生的反应 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \xlongequal{} 2H_2O$ $E^\ominus = 1.23\ V$

负极发生的反应 $H_2 \xlongequal{} 2H^+ + 2e^-$ $E^\ominus = 0\ V$

$$E^\ominus_{池} = E^\ominus_+ - E^\ominus_- = 1.23\ V - 0\ V = 1.23\ V$$

这里涉及的就是可逆电极电势。

现在要用电解的方法使反应逆转，即以通电流的方法完成下面的分解反应

$$2H_2O \xlongequal{通电} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

这时该氢氧原电池就变成为一个电解池。作为外电源的原电池的正极与电解池的阳极，也就是氧电极相连。电解池的阳极发生的反应是

$$2H_2O \xlongequal{} O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

作为外电源的原电池的负极与电解池的阴极，也就是氢电极相连。电解池的阴极发生的反应是

$$2H^+ + 2e^- \xlongequal{} H_2$$

电解池的两极经常用阳极和阴极表示：发生氧化反应的是阳极，而发生还原反应的是阴极。

理论上要外加 1.23 V 的直流电即可完成电解反应。1.23 V 称为理论分解电压。

实际上，当外电压小于或等于理论分解电压 1.23 V 时，电解池的电流极小且变化很不显著。当电压超过 1.70 V 后，电流迅速增大，两极有大量气泡出现，电解明显发生。1.70 V 被称为分解电压。

分解电压与理论分解电压的不同与电极的“超电势”有关。电解过程中产物在极板上析出时的电势与其标准电极电势的差值称为超电势。而超电势直接受极板材料和析出物质种类等众多因素的影响。

例如，电解 $CuSO_4$ 的水溶液，阴极产物是 Cu。这与根据电极电势判断的结论是一致的。因为

$$Cu^{2+} + 2e^- \xlongequal{} Cu \qquad E^\ominus = 0.34\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \xlongequal{} H_2 \qquad E^\ominus = 0\ V$$

以 Zn 为电极电解 $ZnSO_4$ 的水溶液时，根据电极电势判断的结论是在阴极产生 H_2。因为

$$Zn^{2+} + 2e^- \xlongequal{} Zn \qquad E^\ominus = -0.76\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \xlongequal{} H_2 \qquad E^\ominus = 0\ V$$

而实际上 Zn 在极板上析出。原因就是 H_2 在 Zn 极板上析出时的超电势很大，难以析出，致使 Zn 在极板上沉积。

$$Mg^{2+} + 2e^- \xlongequal{\quad} Mg \qquad E^{\ominus} = -2.37\ V$$

$E^{\ominus}$ 过于小，足以克服氢气的超电势，故电解 $MgSO_4$ 的水溶液时会得到 H_2。

电解过程中的产物，涉及很多动力学问题，不能根据热力学数据随意下结论。

电化学在工业生产和生活中的一些应用可参考本章“拓展学习资源”。

10.5 图解法讨论电极电势

在“10.1.3 电极电势和电动势”小节中，讲述了“标准电极电势表”，这种表列出了许多种电极反应的标准电极电势的数值，为了解氧化剂和还原剂提供了极其可靠的根据。但是列表的方式是依电极电势数值从小到大而自上而下排列的，这就使得集中而全面地了解某一种元素的相关电极电势数据遇到了困难。而用图解法讨论与某元素相关的电极电势不仅能克服上述不便，而且会提供元素及其化合物的更多信息。

10.5.1 元素电势图

在特定的 pH 条件下，将元素各种氧化数的存在形式依氧化数降低的顺序从左向右排成一行。用线段将每两种相邻的氧化态及个别不相邻的两种氧化态连接起来，在线段上方写出由其两端的氧化态所组成的电对的 $E^{\ominus}$ 值，便得到该 pH 下该元素的元素电势图。该图是由拉提莫(Latimer)在其著作中首次提出并应用的，因此也称为拉提莫图。

经常以 pH=0 和 pH=14 两种条件作图，线段上的 $E^{\ominus}$ 值分别表示为 $E_A^{\ominus}$ 和 $E_B^{\ominus}$。下面作为例子给出的是溴的元素电势图①：

$E_A^{\ominus}/V$

$$BrO_4^- \xrightarrow{\ 1.85\ } BrO_3^- \xrightarrow{\ 1.45\ } HBrO \xrightarrow{\ 1.60\ } Br_2 \xrightarrow{\ 1.065\ } Br^-$$

$E_B^{\ominus}/V$

$$BrO_4^- \xrightarrow{\ 1.025\ } BrO_3^- \xrightarrow{\ 0.49\ } BrO^- \xrightarrow{\ 0.455\ } Br_2 \xrightarrow{\ 1.065\ } Br^-$$

（BrO_3^- 与 Br_2 之间连线：0.48）

① 本图中的数据及本书中各元素电势图中的数据摘自 Gray L Miessler, Paul J Fischer, Donald A Tarr. Inorganic Chemistry. 5th ed. 2014：附录 B. 故与本书附录 13 中的数据略有不同。

1. 表明酸性的强弱

从元素电势图上，可以看出一些酸的强弱，以及非强酸在给定的 pH 条件下的解离方式。

从上面溴元素的酸式图上看出，在强酸介质中，高溴酸以 BrO_4^- 形式存在，即完全解离，故高溴酸是强酸。同理，溴酸和氢溴酸也是强酸。因为在酸性介质中它们的存在形式分别为 BrO_3^- 和 Br^-。

而次溴酸则是弱酸，因为在酸性介质中它主要以分子态 HBrO 存在，基本不发生解离。

从下面碘元素的酸式图上，可以判断高碘酸不是强酸，因为在酸性介质中它以分子态 H_5IO_6 存在，不发生解离。

$E_A^\ominus/V$

$$H_5IO_6 \xrightarrow{1.60} IO_3^- \xrightarrow{1.13} HIO \xrightarrow{1.44} I_2 \xrightarrow{0.535} I^-$$

$E_B^\ominus/V$

$$H_3IO_6^{2-} \xrightarrow{0.65} IO_3^- \xrightarrow{0.15} IO^- \xrightarrow{0.42} I_2 \xrightarrow{0.535} I^-$$

从碘元素的碱式图上，可以进一步看出高碘酸在 pH = 14 的条件下，将解离出两个氢离子，以 $H_3IO_6^{2-}$ 形式存在。

2. 获得电对的电极电势数据

某些电对的电极电势，尤其是相邻氧化态构成的电对的电极电势，在元素电势图上可以直接读出。但是图中更多的是不相邻的氧化态，其间多数没有线段直接相连。这些互不相邻的氧化态两两之间的电对的电极电势，也可以通过元素电势图上的信息去求得。例如，下图是酸性介质中碘的元素电势图的一部分：

$E_A^\ominus/V$

$$IO_3^- \xrightarrow{1.13} HIO \xrightarrow{1.44} I_2$$

可以从图中直接得到 IO_3^-/HIO 和 HIO/I_2 两个电对的电极电势。现在的问题是，如何求得不相邻的 IO_3^- 和 I_2 组成的电对的电极电势。

写出两个已知电对的电极反应和一个待求电对的电极反应：

$$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HIO + 2H_2O \qquad (1) \qquad E_1^\ominus = 1.13\ V$$

$$HIO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + H_2O \qquad (2) \qquad E_2^\ominus = 1.44\ V$$

$$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O \qquad (3) \qquad E_3^\ominus = ?$$

由于电极反应 (3) = (1) + (2)，故有

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(2) \qquad (10-16)$$

类似于电动势的公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -zE_池^\ominus F$，可以写出关于电极电势的相应的公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$。

于是，对于上述 3 个电极反应分别有

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -5E_3^\ominus F \qquad (10-17)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -4E_1^\ominus F \qquad (10-18)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = -E_2^\ominus F \qquad (10-19)$$

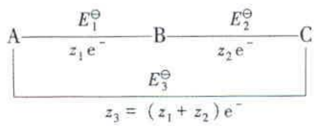
将式(10-17)、式(10-18)和式(10-19)代入式(10-16)中，得

$$-5E_3^\ominus F = (-4E_1^\ominus F) + (-E_2^\ominus F)$$

所以
$$E_3^\ominus = \frac{4E_1^\ominus + E_2^\ominus}{5} = \frac{4\times1.13\ \text{V} + 1\times1.44\ \text{V}}{5} = 1.19\ \text{V}$$

结论是 $E_3^\ominus$ 不能通过 $E_1^\ominus$ 和 $E_2^\ominus$ 的简单相加得到，而要利用 $\Delta G^\ominus$ 进行转换，才能得到正确的结果。

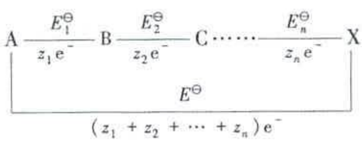
对于元素电势图中任意 3 种氧化数依次减小的氧化态 A，B，C：



有关系式

$$E_3^\ominus = \frac{z_1 E_1^\ominus + z_2 E_2^\ominus}{z_1 + z_2} \qquad (10-20)$$

对于若干相关电对：



则应有

$$E^\ominus = \frac{z_1 E_1^\ominus + z_2 E_2^\ominus + \cdots + z_n E_n^\ominus}{z_1 + z_2 + \cdots + z_n} \qquad (10-21)$$

于是，由各 $E_i^\ominus$ 可以求出总的 $E^\ominus$，也可以根据总的 $E^\ominus$ 和 $(n-1)$ 个已知的 $E_i^\ominus$，求出另外一个未知的 $E_i^\ominus$。

前面的讨论中曾得出结论，$E^{\ominus}$不具有简单的加和性，而要利用$\Delta G^{\ominus}$进行转换，才能得到正确的结果。$E^{\ominus}$不具有简单加和性的结论，对于理解下列数据是极其有意义的：

$$I_2 + 2e^- \rlap{=}{=}{=} 2I^- \qquad E^{\ominus} = 0.535\ \text{V}$$

$$\frac{1}{2}I_2 + e^- \rlap{=}{=}{=} I^- \qquad E^{\ominus} = 0.535\ \text{V}$$

不论电极反应的化学计量数是怎样的倍数关系，其电极电势$E^{\ominus}$值是不变的。但是上面两个电极反应的$\Delta_r G_m^{\ominus}$是不同的，且具有一定的倍数关系。这种倍数关系可由公式$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F$中的$z$值来确定。

3. 判断某种氧化态的稳定性

考察氯的元素电势图的一部分：

$$E_B^{\ominus}/\text{V} \qquad ClO^- \xrightarrow{\ 0.421\ } Cl_2 \xrightarrow{\ 1.358\ } Cl^-$$

它意味着

$$ClO^- + H_2O + e^- \rlap{=}{=}{=} \frac{1}{2}Cl_2 + 2OH^- \qquad (1) \qquad E_1^{\ominus} = 0.421\ \text{V}$$

$$\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rlap{=}{=}{=} Cl^- \qquad (2) \qquad E_2^{\ominus} = 1.358\ \text{V}$$

若由这两个电极组成原电池，因$E_2^{\ominus} > E_1^{\ominus}$，故(2)为正极，(1)为负极。电池反应为

$$Cl_2 + 2OH^- \rlap{=}{=}{=} Cl^- + ClO^- + H_2O \qquad E^{\ominus} = 0.937\ \text{V}$$

反应方程式中Cl_2变成Cl^-和ClO^-，氧化数由0变化成-1和$+1$。氧化数由“中”变成 一“高”、一“低”，这种反应称为歧化反应。

Cl_2发生这种歧化反应的条件是，Cl_2作为氧化型时的电对Cl_2/Cl^-的$E_2^{\ominus}$大于其作为还原型时的电对ClO^-/Cl_2的$E_1^{\ominus}$。

用图解法研究电极电势，关键要弄清发生歧化反应的这一条件在元素电势图上如何体现。

某元素电势图上的3个氧化态为A，B和C：

$$A \xrightarrow{\ E_{左}^{\ominus}\ } B \xrightarrow{\ E_{右}^{\ominus}\ } C$$

若$E_{右}^{\ominus} > E_{左}^{\ominus}$，就会满足B作为氧化型时的电对B/C的$E_2^{\ominus}$大于其作为还原型时的电对A/B的$E_1^{\ominus}$。于是B要发生歧化反应，即B不稳定。

下面是 Cu 的元素电势图的一部分：

$$E_A^\ominus/V \quad Cu^{2+} \xrightarrow{\;0.159\;} Cu^+ \xrightarrow{\;0.521\;} Cu$$

$E^\ominus_右 > E^\ominus_左$，$Cu^+$不稳定，将发生歧化反应：

$$2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu$$

同理，若 $E^\ominus_右 < E^\ominus_左$，则 B 稳定，B 不发生歧化反应。而是 A 和 C 共存时将发生逆歧化反应生成 B。

下面是 Fe 的元素电势图的一部分：

$$E_A^\ominus/V \quad Fe^{3+} \xrightarrow{\;0.771\;} Fe^{2+} \xrightarrow{\;-0.44\;} Fe$$

$E^\ominus_右 < E^\ominus_左$，将发生逆歧化反应

$$2Fe^{3+} + Fe = 3Fe^{2+}$$

所以 Fe^{2+}不会发生歧化反应。

考察 10.5.1 小节"1.表明酸性的强弱"中给出的碘的元素电势图，还可以看出：酸中 HIO 不稳定，将发生歧化反应；碱中 IO^- 和 I_2 均不稳定，都将发生歧化反应。

10.5.2 自由能-氧化数图

元素电势图为了解元素的单质和化合物的氧化还原性质提供了大量的信息。但是元素电势图名虽为图，实际上仍是一种数据信息，因此不够直观。这里介绍一种自由能-氧化数图，它是由弗罗斯特(Frost)首先提出的。与元素电势图异曲同工，但相比之下自由能-氧化数图直观得多。

1. 自由能-氧化数图的作法

自由能-氧化数图是在某 pH 条件下针对某种元素所作的图。横坐标为各种氧化数；纵坐标为由单质分别氧化或还原成各种氧化态时的 $\Delta_r G_m^\ominus$。经常用到的条件是 pH = 0 或 pH = 14，它们对应的分别是 $c(H^+) = 1\ mol \cdot dm^{-3}$ 和 $c(OH^-) = 1\ mol \cdot dm^{-3}$，刚好与在酸性介质和碱性介质中讨论标准电极电势时所用的标准浓度一致。

下面以碱性介质中(pH = 14)碘元素为例，说明图的作法：

$$E_B^\ominus/V \quad H_3IO_6^{2-} \xrightarrow{\;0.65\;} IO_3^- \xrightarrow{\;0.15\;} IO^- \xrightarrow{\;0.42\;} I_2 \xrightarrow{\;0.535\;} I^-$$

首先以各种氧化态与单质 I_2 组成电对；写出各电对的电极反应式，并根据相关元素电势图给出其电极电势 $E^\ominus$；再利用公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$ 求出各电对或者说各个电极反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值，即可作出图来。

① 横坐标，氧化数 = 7

电对 $H_3IO_6^{2-}/I_2$

电极反应 $$H_3IO_6^{2-} + 3H_2O + 7e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 9OH^- \qquad (1)$$

根据元素电势图求出 $E^\ominus = 0.33$ V，再求出 $\Delta_r G_m^\ominus(1) = -223$ kJ·mol^{-1}

② 横坐标，氧化数 = 5

电对 IO_3^-/I_2

电极反应 $$IO_3^- + 3H_2O + 5e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 6OH^- \qquad (2)$$

根据元素电势图求出 $E^\ominus = 0.20$ V，再求出 $\Delta_r G_m^\ominus(2) = -97$ kJ·mol^{-1}

③ 横坐标，氧化数 = 1

电对 IO^-/I_2

电极反应 $$IO^- + H_2O + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 2OH^- \qquad (3)$$

根据元素电势图求出 $E^\ominus = 0.42$ V，再求出 $\Delta_r G_m^\ominus(3) = -41$ kJ·mol^{-1}

④ 横坐标，氧化数 = 0

电对 I_2/I_2

电极反应 $$\frac{1}{2}I_2 \longrightarrow \frac{1}{2}I_2 \qquad (4)$$

根据元素电势图求出 $E^\ominus = 0$ V，再求出 $\Delta_r G_m^\ominus(4) = 0$ kJ·mol^{-1}

⑤ 横坐标，氧化数 = -1

电对 I_2/I^-

电极反应 $$\frac{1}{2}I_2 + e^- \longrightarrow I^- \qquad (5)$$

根据元素电势图求出 $E^\ominus = 0.535$ V，再求出 $\Delta_r G_m^\ominus(5) = -52$ kJ·mol^{-1}

横坐标为氧化数，这一点已经清楚。注意关于纵坐标的规定，纵坐标为由单质分别氧化或还原成各种氧化态时的 $\Delta_r G_m^\ominus$。电对中单质为氧化型时，如横坐标氧化数为-1，纵坐标为反应

$$\frac{1}{2}I_2 + e^- \longrightarrow I^-$$

的 $\Delta_r G_m^\ominus$,即由单质还原成-1 氧化态时的自由能。电对中单质为还原型时,如横坐标氧化数为 5,纵坐标为反应

$$IO_3^- + 3H_2O + 5e^- \Longrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 6OH^-$$

的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的相反数,即由单质氧化成+5 氧化态时的自由能。

于是得到下列 5 个坐标点:

$$(-1,\ -52)\quad (0,\ 0)\quad (1,\ 41)\quad (5,\ 97)\quad (7,\ 223)$$

可据此作出自由能-氧化数图,见图 10-12。

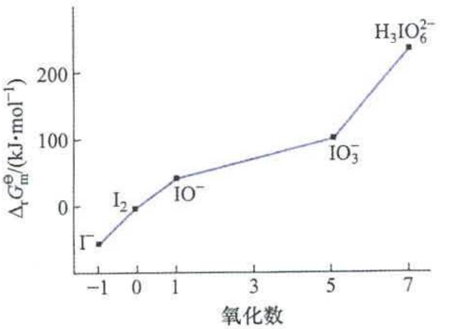


图 10-12 碱性介质中碘体系的自由能-氧化数图

2. 判断氧化还原性质

图 10-12 中几条线段的斜率不同,为理解斜率的物理意义,先考察线段 IO_3^-—IO^- 的斜率 k。根据对横坐标和纵坐标的定义及斜率的几何意义,可以得到斜率 k 的表示式:

$$k=\frac{[-\Delta_r G_m^\ominus(2)]-[-\Delta_r G_m^\ominus(3)]}{5-1}=\frac{-[\Delta_r G_m^\ominus(2)-\Delta_r G_m^\ominus(3)]}{5-1}$$

下面分析斜率 k 的表示式中,分子和分母的内在含义。

反应 (2) $IO_3^- + 3H_2O + 5e^- \Longrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 6OH^-$ $\qquad \Delta_r G_m^\ominus(2)$

反应 (3) $IO^- + H_2O + e^- \Longrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 2OH^-$ $\qquad \Delta_r G_m^\ominus(3)$

(2)-(3)得

$$IO_3^- + 2H_2O + 4e^- \Longrightarrow IO^- + 4OH^- \qquad (a) \quad \Delta_r G_m^\ominus(a)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(a) = \Delta_r G_m^{\ominus}(2) - \Delta_r G_m^{\ominus}(3)$$

反应(a)正是线段两端的氧化态 IO_3^- 和 IO^- 组成的电对的电极反应。

斜率的分子为　$-[\Delta_r G_m^{\ominus}(2) - \Delta_r G_m^{\ominus}(3)]$

即斜率的分子为　$-\Delta_r G_m^{\ominus}(a)$

斜率的分母为 5-1=4，正是电极反应(a)的电子转移数 z。

故线段 IO_3^-—IO^- 的斜率 k 可以表示为

$$k = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(a)}{z} \tag{10-22}$$

结合公式

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F$$

得

$$k = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(a)}{z} = E^{\ominus}F \tag{10-23}$$

式(10-23)表明线段的斜率 k 与线段两端的氧化态组成的电对的电极电势 $E^{\ominus}$ 成正比。

所以线段的斜率越大，电对的氧化型的氧化性越强；线段的斜率越小，电对的还原型的还原性越强。

从碘体系的自由能-氧化数图中可以看出，$H_3IO_6^{2-}$—IO_3^- 连线的斜率最大，所以电对 $H_3IO_6^{2-}/IO_3^-$ 的氧化型 $H_3IO_6^{2-}$ 的氧化性最强；线段 IO_3^-—IO^- 的斜率最小，所以电对 IO_3^-/IO^- 的还原型 IO^- 的还原性最强。

以上关于氧化还原性质强弱的结论是相对而言的。真正强的还原剂，与其氧化型的连线的斜率多是负值。在学习各族元素的性质时，将会加深对上述观点的理解。

3. 歧化反应

I_2 位于两条斜率不同的段线的交点，其中 I_2—I^- 连线的斜率大于 IO^-—I_2 连线的斜率，对 I_2 来讲，有

$$k(\text{左}) > k(\text{右})$$

即电对 I_2/I^- 的电极电势大于电对 IO^-/I_2 的电极电势。这相当于在下面的元素电势图

$E_B^{\ominus}/V$

$$IO^- \xrightarrow{0.42} I_2 \xrightarrow{0.535} I^-$$

中，$E^{\ominus}_{\text{右}} > E^{\ominus}_{\text{左}}$，即 I_2 将发生歧化反应。

问题是如何在自由能-氧化数图上判断歧化反应的发生。由于自由能-氧化数图的横坐标中低氧化数在左，高氧化数在右，所以若某一个氧化态位于两侧两个氧化态的连线的上方，则会出现如图 10-13(a) 所示的情况，即 k(左) > k(右) 的情况，于是该氧化态不稳定，将发生歧化反应。

相反，若某一个氧化态位于两侧两氧化态的连线的下方，如图 10-13(b) 所示，则该氧化态稳定。而位于两侧的两氧化态将发生逆歧化反应。

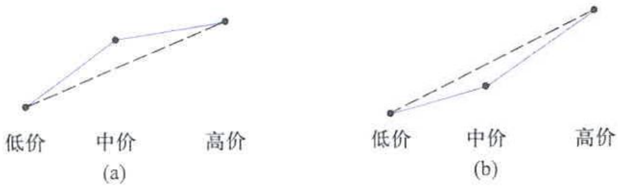


图 10-13　歧化反应和逆歧化反应的自由能-氧化数图

根据上述结论，由图 10-12 可知，IO^- 和 I_2 不稳定，都将发生歧化反应；IO_3^- 稳定，不会发生歧化反应。

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 氧化数的定义及其与化合价的区别 ▶ 其他一些氧化还原反应配平方法 ▶ 科学家简介——能斯特 ▶ 电动势测定中的一些应用 ▶ 电化学在工业生产和生活中的一些应用 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容

总结与思考题

10-1　举例说明化合价和氧化数有哪些相同之处，有哪些不相同之处。为什么说氧化数概念的建立为讨论氧化还原反应提供了方便？

10-2　如何正确理解下列概念，试举例说明。

氧化还原反应，氧化过程，还原过程，氧化剂，还原剂，氧化产物，还原产物，歧化反应，逆歧化反应。

10-3　举例说明在本章中学习过哪些类型的电极，再写出几个不属于这些类型的电极的电极反应。

10-4　从“金属-金属离子电极”的双电层结构出发，说明“还原电势”的定义。举例说明电极电势的数值是怎样得到的。

10-5　从氧化还原电对出发书写电极反应有哪些主要步骤？试举例说明。

10-6　试推导原电池的 $E^{\ominus}_{池}$ 与电池反应的 $\Delta_r G^{\ominus}_m$ 及电池反应的 $K^{\ominus}$ 的关系。

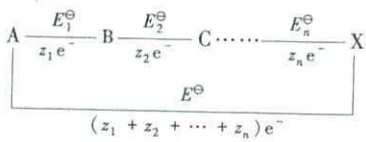
10-7　一个化学反应可以设计成几种不同的原电池来完成，这几种原电池的电动势 $E^{\ominus}$ 是否相同？由它们的电动势分别求得的电池反应的 $\Delta_r G^{\ominus}_m$ 是否相同？为什么？试结合题 10-6 加以讨论。

10-8　从化学反应等温式出发，推导电动势的能斯特方程和电极电势的能斯特方程。

10-9　溶液中离子的热力学数据是怎样得出的？

10-10　电势-pH 图是怎样绘制的？该图有哪些实际应用？

10-11　元素电势图是怎样画出的？某元素电势图如下：



试证明

$$E^{\ominus}=\frac{z_1E^{\ominus}_1+z_2E^{\ominus}_2+\cdots+z_nE^{\ominus}_n}{z_1+z_2+\cdots+z_n}$$

10-12　简述从元素电势图的数据出发绘制自由能-氧化数图的主要步骤。

10-13　试推导自由能-氧化数图中线段斜率 k 与相关电极电势 $E^{\ominus}$ 数值的正比例关系。

习题

10-1　正确写出下列电对在酸性介质中的电极反应式及各电极反应的能斯特方程。

(1) H^+/H_2；　(2) Fe^{3+}/Fe^{2+}；　(3) Sn^{2+}/Sn；　(4) $CuBr/Cu$；

(5) GeO_2/Ge；　(6) Bi_2O_4/BiO^+；　(7) $CO_2/HCOOH$；　(8) $HCOOH/HCHO$；

(9) $[PdBr_4]^{2-}/Pd$；　(10) $AgC_2H_3O_2/Ag$；　(11) O_2/H_2O_2；　(12) H_2O_2/H_2O。

10-2　正确写出下列电对在碱性介质中的电极反应式及各电极反应的能斯特方程。

(1) $Ba(OH)_2/Ba$；　(2) BeO/Be；　(3) HO_2^-/OH^-；　(4) $H_2PO_2^-/P$；

(5) O_2/HO_2^-；　(6) $MnCO_3/Mn$；　(7) PO_4^{3-}/HPO_3^{2-}；　(8) H_2O/H_2；

(9) O_3/O_2；　(10) AgO/Ag_2O；　(11) MnO_4^{2-}/MnO_2；　(12) Bi_2O_3/Bi。

10-3　有电对

① H^+/H_2；　② Fe^{3+}/Fe^{2+}；　③ MnO_4^-/MnO_4^{2-}；

④ Zn^{2+}/Zn；　⑤ PbI_2/Pb；　⑥ Ag_2O/Ag。

(1) 试分别写出上面电对作为正极和负极时在电池符号中的表示方法。

(2) 选用上面的电对，任意组成两种合理的原电池，分别用电池符号表示出来。利用本

书附录中标准电极电势表的数据计算电池的电动势，并写出其电动势的能斯特方程。

10-4 将下列氧化还原反应设计成为两个半电池反应，并利用本书附录中标准电极电势表的数据，求出 298 K 时反应的平衡常数 $K^{\ominus}$。

(1) $2Fe^{2+} + Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$

(2) $Zn + Hg_2Cl_2 = 2Hg + Zn^{2+} + 2Cl^-$

(3) $Cl_2 + H_2O = HClO + H^+ + Cl^-$

(4) $2H_2O = 2H_2 + O_2$

10-5 将下列非氧化还原反应设计成为两个半电池反应，并利用本书附录中标准电极电势表的数据，求出 298 K 时反应的平衡常数 $K^{\ominus}$。

(1) $H_2O = H^+ + OH^-$

(2) $PbI_2 = Pb^{2+} + 2I^-$

(3) $Pt^{2+} + 4Cl^- = [PtCl_4]^{2-}$

10-6 根据下面 Cr 的元素电势图的一部分：

$$E_A^{\ominus}/V$$

$$Cr^{3+} \xrightarrow{-0.41} Cr^{2+} \xrightarrow{-0.91} Cr$$

计算下列各原电池的电动势 $E^{\ominus}$ 及其电池反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。

(1) $Cr \mid Cr^{2+} \parallel Cr^{3+}, Cr^{2+} \mid Pt$

(2) $Cr \mid Cr^{3+} \parallel Cr^{3+}, Cr^{2+} \mid Pt$

(3) $Cr \mid Cr^{2+} \parallel Cr^{3+} \mid Cr$

10-7 已知 $$Mn + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2$$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = -228000\ J \cdot mol^{-1}$，试计算电对 Mn^{2+}/Mn 的 $E^{\ominus}$ 值。

10-8 有如下两个电池：

(1) $Fe \mid Fe^{3+}(c_2) \parallel Fe^{3+}(c_1) \mid Fe$

(2) $Pt \mid Fe^{2+}(c_3), Fe^{3+}(c_2) \parallel Fe^{3+}(c_1), Fe^{2+}(c_3) \mid Pt$

测得其电动势分别为 $E(1)$ 和 $E(2)$，试求 $E(1)$ 与 $E(2)$ 之比。

10-9 已知 $$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad E_A^{\ominus} = 0.77\ V$$

$Fe(OH)_3$ 的 $K_{sp}^{\ominus} = 2.8 \times 10^{-39}$，$Fe(OH)_2$ 的 $K_{sp}^{\ominus} = 4.9 \times 10^{-17}$。

试求电极反应 $Fe(OH)_3 + e^- = Fe(OH)_2 + OH^-$ 的 $E_B^{\ominus}$ 值。

10-10 已知 $$Cu^+ + e^- = Cu \quad E^{\ominus} = 0.52\ V$$

CuCl 的 $K_{sp}^{\ominus} = 1.7 \times 10^{-7}$。试求电极反应 $CuCl + e^- = Cu + Cl^-$ 的 $E^{\ominus}$ 值。

10-11 有如下原电池，其两极均为金属-金属离子电极：

$$(-)A \mid A^{2+} \parallel B^{2+} \mid B(+)$$

当 $c(A^{2+}) = c(B^{2+})$ 时，电动势为 0.78 V。放电一段时间后电动势值减半，求此时的 $c(A^{2+})/c(B^{2+})$。

10-12 已知原电池：

$$(-)Zn \mid Zn^{2+}(1.0\ mol \cdot dm^{-3}) \mid Cu^{2+}(0.1\ mol \cdot dm^{-3}) \mid Cu(+)$$

现向 Cu^{2+} 溶液中通入 H_2S 气体至刚好达到饱和，求此时该原电池的电动势为多少？已知

$E^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.76\ V$，$E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) = 0.342\ V$，$K_{sp}^\ominus(CuS) = 6.3\times10^{-36}$，$K_1^\ominus(H_2S) = 1.1\times10^{-7}$，$K_2^\ominus(H_2S) = 1.3\times10^{-13}$。

10-13　在 10.0 cm^3 含有 0.001 mol AgBr 沉淀的饱和溶液中加入足量 Zn 粉，试问 AgBr 中的 Ag(Ⅰ)能否被 Zn 粉全部还原生成单质 Ag？已知 $E^\ominus(Ag^+/Ag) = 0.80\ V$，$E^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.76\ V$，$K_{sp}^\ominus(AgBr) = 5.35\times10^{-13}$。

10-14　保持标准氢电极中 H_2 的压强不变，而将标准浓度的盐酸换成 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$ 的醋酸。已知醋酸的 $K_a^\ominus = 1.8\times10^{-5}$，求此时氢电极的电极电势。

10-15　已知　$Co(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$　　$E^\ominus = 0.17\ V$

$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$　　$E^\ominus = 1.92\ V$

若用 $K_{sp}^\ominus(1)$ 表示 $Co(OH)_3$ 的溶度积常数，$K_{sp}^\ominus(2)$ 表示 $Co(OH)_2$ 的溶度积常数，试求 $K_{sp}^\ominus(1)/K_{sp}^\ominus(2)$ 的值。

10-16　已知 298 K 时，$Ca(OH)_2(s)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -897.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，$H_2O(l)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -237.1\ kJ\cdot mol^{-1}$，$K_w^\ominus = 1.00\times10^{-14}$，试求电对 $Ca(OH)_2/Ca$ 的电极电势。

10-17　已知电对 Cu^{2+}/Cu^+ 的 $E^\ominus = 0.15\ V$，电对 I_2/I^- 的 $E^\ominus = 0.54\ V$，CuI 的 $K_{sp}^\ominus = 1.3\times10^{-12}$。

(1) 试求氧化还原反应 $Cu^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons CuI + \frac{1}{2}I_2$ 在 298 K 时的平衡常数；

(2) 若溶液中 Cu^{2+} 的起始浓度为 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$，I^- 的起始浓度为 1.0 $mol\cdot dm^{-3}$，试计算达到平衡时留在溶液中的 Cu^{2+} 的浓度。

10-18　查相关热力学数据表，计算下列各反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$，并求出解离平衡常数 $K^\ominus$。

(1) $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$

(2) $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$

(3) $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$

10-19　查相关热力学数据表，计算下列沉淀溶解平衡的 $K_{sp}^\ominus$。

(1) $AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$

(2) $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$

(3) $BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$

10-20　已知　$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$　　$E^\ominus = 1.51\ V$

$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$　　$E^\ominus = 1.08\ V$

$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$　　$E^\ominus = 1.36\ V$

拟使混合液中 Br^- 被 MnO_4^- 氧化，而 Cl^- 不被氧化，溶液的 pH 应控制在什么范围？体系中除 H^+ 外，涉及的其余物质均按标准状态考虑。

10-21　已知 H_2S 水溶液的酸式解离平衡常数 $K_1 = 1.1\times10^{-7}$，$K_2 = 1.3\times10^{-13}$，CuS 的 $K_{sp}^\ominus = 6.3\times10^{-36}$。

$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$　　$E^\ominus = 0.96\ V$

$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$　　$E^\ominus = 0.14\ V$

试求反应 $3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \xlongequal{} 3Cu^{2+} + 2NO + 3S + 4H_2O$ 的平衡常数 $K^\ominus$。

10-22 图 10-9 是铬体系的电势-pH 图。试写出图中 $DH, EF, FJ, IK, CF, DE, IJ$ 各线所表示的反应。

10-23 将电对 IO_3^-/I_2 和电对 I_2/I^- 的电势-pH 图画在同一直角坐标系中。指出体系中涉及的歧化反应和逆歧化反应发生的具体 pH 范围。若在 298 K，pH = 11 时将所发生的反应以原电池方式完成，试计算原电池的电动势 E 和电池反应的 $\Delta_r G_m$。

10-24 在实验室中通常用下列反应制取氯气：

$$MnO_2 + 4HCl \xlongequal{} MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

试通过计算回答，为什么必须使用浓盐酸？

已知 $E^\ominus(MnO_2/Mn^{2+}) = 1.22\ V$，$E^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.36\ V$。

10-25 已知

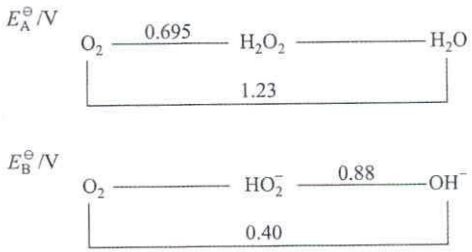
$$Cu^{2+} + 2e^- \xlongequal{} Cu \qquad E^\ominus = 0.34\ V$$

$$Cu^+ + e^- \xlongequal{} Cu \qquad E^\ominus = 0.52\ V$$

$$Cu^{2+} + Br^- + e^- \xlongequal{} CuBr \qquad E^\ominus = 0.65\ V$$

试求 CuBr 的 $K_{sp}^\ominus$。

10-26 下面是氧的元素电势图。根据此图回答下列问题：



(1) 计算后说明 H_2O_2 在酸性介质中氧化性的强弱，在碱性介质中还原性的强弱；

(2) 计算后说明 H_2O_2 在酸性介质中和碱性介质中稳定性的强弱；

(3) 计算 H_2O 的离子积常数 $K_w^\ominus$。

10-27 根据下面 pH = 1 的酸性介质中 Bi 的元素电势图：

$E_A^\ominus$/V

$$Bi_2O_4 \xrightarrow{1.60} BiO^+ \xrightarrow{0.317} Bi \xrightarrow{-0.97} BiH_3$$

(1) 求电对 Bi_2O_4/Bi，BiO^+/BiH_3，Bi_2O_4/BiH_3 的电极电势；

(2) 作出 Bi 元素的自由能-氧化数图。

第 10 章习题参考答案

11

配位化学基础

目　录

11.1　配位化合物的基本概念 …… 373
11.1.1　配位化合物 …… 373
1. 定义 …… 373
2. 配位化合物的构成 …… 374
3. 配位原子和配位数 …… 375
4. 多基配体和螯合物 …… 375
11.1.2　配位化合物的命名 …… 376
1. 配位化合物内、外界之间的连缀词 …… 377
2. 配位单元 …… 377
3. 配体的先后顺序 …… 377
11.1.3　配位化合物的异构现象 …… 378
1. 结构异构 …… 378
2. 立体异构 …… 379
11.2　配位化合物的价键理论 …… 381
11.2.1　配位化合物的构型 …… 382
11.2.2　中心价层轨道的杂化 …… 382
1. *ns np nd* 杂化 …… 382
2. $(n-1)$d *ns np* 杂化 …… 384
11.2.3　配位化合物的磁性 …… 385
11.2.4　价键理论中的能量问题 …… 385
11.2.5　配位化合物中的反馈 π 键 …… 386
1. 羰基配位化合物 …… 386
2. 氰配位化合物 …… 387
3. 烯烃配位化合物 …… 387
11.3　配位化合物的晶体场理论 …… 387
11.3.1　晶体场中的 d 轨道 …… 387
1. 晶体场中 d 轨道的能级分裂 …… 388
2. 影响分裂能大小的因素 …… 390

3. 分裂后的 d 轨道中电子的排布 …… 391
11.3.2 晶体场稳定化能 …… 391
1. 分裂后的 d 轨道的能量 …… 391
2. 晶体场稳定化能 …… 393
3. 用晶体场稳定化能解释水合热的双峰曲线 …… 394
11.3.3 过渡金属化合物的颜色 …… 395
1. 吸收光谱 …… 395
2. d-d 跃迁 …… 395
3. 电荷迁移 …… 396
11.3.4 姜-泰勒效应 …… 397
11.4 配位解离平衡 …… 399
11.4.1 配位化合物的稳定常数 …… 399
1. 稳定常数 …… 399
2. 逐级稳定常数与累积稳定常数 …… 401
11.4.2 配位解离平衡的移动 …… 402
1. 配位解离平衡与酸碱解离平衡 …… 402
2. 配位解离平衡与沉淀溶解平衡 …… 403
3. 配位解离平衡与氧化还原平衡 …… 403
11.5 配位化合物的稳定性 …… 405
11.5.1 影响配位单元稳定性的因素 …… 405
1. 中心的影响 …… 405
2. 配体的影响 …… 406
3. 螯合效应 …… 406
4. 18 电子规则 …… 406
11.5.2 中心与配体的关系 …… 407
1. 酸碱的软硬分类 …… 407
2. 软硬酸碱结合原则 …… 408
11.6 配位化合物的反应 …… 409
11.6.1 配位化合物的反应类型 …… 409
1. 氧化还原反应 …… 409
2. 插入反应 …… 409
3. 配体取代反应 …… 409
11.6.2 配体取代反应的活性 …… 410
11.6.3 反位效应 …… 411
拓展学习资源 …… 412
总结与思考题 …… 412
习题 …… 413

第11章

配位化学基础

配位化学是在无机化学的基础上发展起来的，配位化合物（有时称络合物）是无机化学研究的主要对象之一。早在1704年，普鲁士人发现了第一个配位化合物——普鲁士蓝，后来的研究表明其组成为$K[Fe_2(CN)_6]$。1893年，瑞士人维尔纳（Werner）发表的一篇研究分子加合物的论文，标志着配位化学分支学科的建立。一个多世纪以来，配位化学的研究无论在广度上还是深度上都得到了迅猛的发展。配位化学的研究范围，除最初的简单无机加合物外，已包括含有金属-碳键的有机金属配位化合物，含有金属-金属键的多核簇状配位化合物——金属簇合物，还包括由有机配体与金属形成的大环配位化合物，以及生物体内的金属酶等生物大分子配位化合物。今天的配位化学已不仅是现代无机化学研究的主体，它的发展也推动了分析化学、有机化学、物理化学和生物化学等分支学科的发展。如现代分离技术、配位催化和化学模拟生物固氮等都与配位化合物有着密切的关系。配位化合物也广泛地应用于工业、农业、医药、国防和航天等领域。

配位化学在化学学科中具有极其重要的地位。本章主要介绍配位化合物的基本概念、基础结构理论、几类常见的化学反应和配位解离平衡的计算。

11.1 配位化合物的基本概念

11.1.1 配位化合物

1. 定义

对于配位化合物，实际上很难为其给出一个准确的定义。1980年，中国化学会公布的《无机化学命名原则》为配位化合物给出的定义是："配位化合物是由可以给出孤电子对或多个不定域电子的一定数目的离子或分子（称为配体）和具有接受孤电子对或多个不定域电子的空位的原子或离子（统称中心原子）按一定的组成和空间构型所形成的化合物。"

结合以上规定,可以将定义加以简化:由中心原子或离子和几个配体分子或离子以配位键相结合而形成的复杂分子或离子,通常称为配位单元。含有配位单元的化合物称为配位化合物。

这个定义与《无机化学命名原则》中的定义相比较,所不同的是对于中心和配体之间的化学键的描述:前者提到了一般的配位键和不定域的配位键,而后者只提到一般的配位键。后面在讲述铁的配位化合物二茂铁时,还会具体讨论不定域电子所形成的配位键。

配位单元可以是配阳离子,如$[Co(NH_3)_6]^{3+}$和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$;可以是配阴离子,如$[Cr(CN)_6]^{3-}$和$[Co(SCN)_4]^{2-}$;也可以是中性配分子,如$[Ni(CO)_4]$和$[Cu(NH_2CH_2COO)_2]$。

配离子与异号电荷的离子结合即形成配位化合物,如$[Co(NH_3)_6]Cl_3$,$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$,$K_3[Cr(CN)_6]$;而中性的配位单元即是配位化合物,如$[Ni(CO)_4]$,$[Cu(NH_2CH_2COO)_2]$。

应该说,配位化合物的这种定义是很粗略的,有很多例外。按配位化合物的定义,NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 也是配位单元,NH_4Cl 和 K_3PO_4 也应算是配位化合物,但是习惯上不把它们看成配位化合物。其原因可能是,在水溶液中不存在这种配位单元与其中心、配体之间的配位解离平衡。再如,光卤石 $KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O$ 被称为复盐,但是其实际构成是 $KCl\cdot[Mg(H_2O)_6]Cl_2$,含有配位单元$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$,但光卤石并不被看成配位化合物。水分子作配体的水合离子也经常不被看成配离子。

2. 配位化合物的构成

配位化合物一般由内界和外界两部分构成。配位单元为内界,而带有与内界异号电荷的离子为外界。如在配位化合物$[Co(NH_3)_6]Cl_3$中,内界为$[Co(NH_3)_6]^{3+}$,外界为 Cl^-;在配位化合物 $K_3[Co(CN)_6]$ 中,内界为$[Co(CN)_6]^{3-}$,外界为 K^+。而中性配位单元作为配位化合物的$[Ni(CO)_4]$则无外界;在配位化合物$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$中,可以认为$[Co(NH_3)_6]^{3+}$和$[Cr(CN)_6]^{3-}$均为内界,或者认为二者互为内外界。

在水溶液中,配位化合物的内、外界之间完全解离。而配位单元即内界较稳定,解离程度较小,在水溶液中存在着配位单元与其中心、配体之间的配位解离平衡。

配位化合物的内界由中心和配体构成。中心又称配位化合物的形成体,多为金属。中心可以是阳离子,如$[FeF_6]^{3-}$中的 Fe(Ⅲ)和$[Co(NH_3)_6]^{3+}$中的 Co(Ⅲ);也可以是原子,如$[Ni(CO)_4]$中的 Ni 和$[Fe(CO)_5]$中的 Fe;中心的氧化数也可以是负值,如 $Na[Co(CO)_4]$中的 Co。

配体可以是分子，如 NH_3，H_2O，CO，N_2，有机胺等；也可以是阴离子，如 F^-，I^-，OH^-，CN^-，SCN^-，$C_2O_4^{2-}$，CH_3COO^- 等；阳离子也可以作配体，如 2,3-二氨基丙铵 $H_2NCH_2CH(NH_2)CH_2\overset{+}{N}H_3$ 和 NO^+。

3. 配位原子和配位数

配位原子是指配体中给出电子或孤电子对与中心直接形成配位键的原子。如 NH_3 中的 N 原子，H_2O 中的 O 原子，CO 中的 C 原子，$NH_2CH_2COO^-$ 中的 O 原子和 N 原子等。

配位数是指配位单元中与中心直接成键的配位原子的个数。注意不要将配位数与配体个数混淆。例如，$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 中配位数是 6，有 6 个 N 原子向 Co(Ⅲ)配位，配体个数也是 6；$[Cu(NH_2CH_2COO)_2]$ 中配位数是 4，有两个 N 原子、两个 O 原子向 Cu(Ⅱ)配位，但配体个数是 2。配位数一般为偶数，其中最多的是 4 和 6；配位数为奇数的配位单元较少。

配位数的多少和中心的电荷、半径及配体的电荷、半径有关。一般来说，中心的电荷高、半径大，则利于形成高配位数的配位单元。氧化数为+1 的中心易形成 2 配位的配位单元，如 $[Ag(CN)_2]^-$，$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 等；氧化数为+2 的中心易形成 4 配位或 6 配位的配位单元，如 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$，$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$，$[Co(NH_3)_6]^{2+}$，$[Fe(CN)_6]^{4-}$；氧化数为+3 的中心易形成 6 配位的配位单元，如 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$，$[Fe(CN)_6]^{3-}$。一方面，中心的电荷高，则中心对配体引力大，中心可以吸引更多的配体以形成高配位数的配位单元；另一方面，中心的半径大时，其周围才有足够的空间容纳多个配位原子。

从配体的角度看，配体的半径越大，在中心周围能容纳的配体就越少，利于形成低配位数的配位单元；配体的负电荷高时，虽增大了与中心的引力，但也增加了配体之间的斥力，而配体间的斥力起主要作用，总的结果是配位数减少。例如，Fe^{3+} 与半径小的 F^- 可以形成 6 配位的 $[FeF_6]^{3-}$，但 Fe^{3+} 与半径较大的 Cl^- 主要形成 4 配位的 $[FeCl_4]^-$；Fe^{3+} 与 $C_2O_4^{2-}$ 形成 6 配位的 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$，但 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 主要形成 $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$。

配位数的大小当然也和温度、配体的浓度等因素有关。温度升高，由于热振动，配位数减少；配体的浓度增大，利于形成高配位数的配位单元。例如，随着 CN^- 浓度的不同，其与 Cu^+ 可形成配位数为 1~4 的几种配位单元。

4. 多基配体和螯合物

只有一个配位原子的配体称为单基配体或单齿配体，如 NH_3，H_2O，F^- 等；含有两个配位原子的配体称为双基配体或双齿配体，如 $C_2O_4^{2-}$ 和乙二胺 $H_2NCH_2CH_2NH_2$（缩写为 en）等；含有多个配位原子的配体称为多基配体或多齿

配体，如乙二胺四乙酸（缩写为 edta），其分子见图 11-1(a)。这种四元酸的分子可表示为 H_4Y，其酸根 Y^{4-} 中的两个 N 原子和 4 个原来羟基中的 O 原子均可配位。

由双基配体或多基配体形成的配位化合物常形成环状结构，称这种配位化合物为螯合物或内配位化合物。例如，乙二胺与 Cu^{2+} 形成的配位化合物及 edta 与 Ca^{2+} 形成的配位化合物均为螯合物，见图 11-1(b) 和 (c)。

阴离子多基配体与阳离子中心形成的中性配位单元，称为内盐。例如，两个氨基乙酸根与 Cu^{2+} 形成的配位化合物即为内盐，见图 11-1(d)。

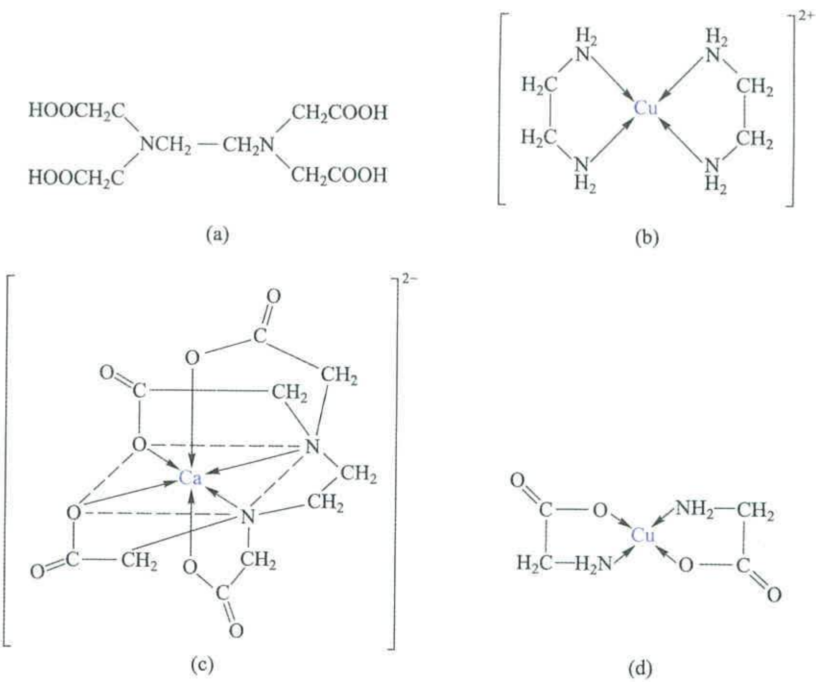


图 11-1　多基配体和螯合物

11.1.2　配位化合物的命名

配位化合物的命名，显然离不开配体的名称。下面是一些常见配体的化学式、代号和名称，需要熟练而准确的记忆。

F^- 氟，Cl^- 氯，Br^- 溴，I^- 碘，O^{2-} 氧，N^{3-} 氮，S^{2-} 硫，OH^- 羟，CN^- 氰，H^- 氢，NH_2^- 氨基，$-NO_2^-$ 硝基，$-ONO^-$ 亚硝酸根，SO_4^{2-} 硫酸根，$C_2O_4^{2-}$ 草酸根，SCN^- 硫氰酸根，NCS^- 异硫氰酸根，N_3^- 叠氮，O_2^{2-} 过氧根，N_2 双氮，O_2 双氧，NH_3 氨，CO 羰基，NO

亚硝酰，H_2O 水，en 乙二胺，Ph_3P 三苯基膦，(py)吡啶。

1. 配位化合物内、外界之间的连缀词

配位化合物的命名，遵循无机化合物命名的一般原则：在内、外界之间先阴离子，后阳离子。若配位单元为配阳离子，阴离子为简单离子，则在内外界之间加“化”字；若配位单元为配阴离子，或配位单元为配阳离子而阴离子为复杂的酸根，则在内外界之间加“酸”字。例如：

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$　　三氯化六氨合钴(Ⅲ)

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$　　硫酸四氨合铜(Ⅱ)

$Cu_2[SiF_6]$　　六氟合硅(Ⅳ)酸亚铜

2. 配位单元

在配位单元内，先配体后中心。配体前面用二、三、四……表示该配体的个数；几种不同的配体之间加“·”号隔开；配体与中心之间加“合”字；中心后面加(　)，内用罗马数字表示中心的氧化数。

3. 配体的先后顺序

① 先无机配体，后有机配体。

$[PtCl_2(Ph_3P)_2]$　　二氯·二(三苯基膦)合铂(Ⅱ)

② 先阴离子类配体，后阳离子类和分子类配体。

$K[PtCl_3(NH_3)]$　　三氯·氨合铂(Ⅱ)酸钾

③ 同类配体中，先后顺序按配位原子的元素符号在英文字母表中的次序。

$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$　　三氯化五氨·水合钴(Ⅲ)

④ 配位原子相同，配体中原子个数少的在前。

$[Pt(NO_2)(NH_3)(NH_2OH)(py)]Cl$　　氯化硝基·氨·羟胺·吡啶合铂(Ⅱ)

⑤ 配体中原子个数相同，则按与配位原子直接相连的其他原子的元素符号在英文字母表中的次序。

$[Pt(NH_2)(NO_2)(NH_3)_2]$　　氨基·硝基·二氨合铂(Ⅱ)

值得注意的是，这 5 条中每一条都是以前一条为基础的。

在书写配位化合物的化学式时，为避免混淆，中性配体和阳离子配体的化学符号，必要时要用括号括起来，要注意理解其所代表的意义。

(N_2)双氮，(O_2)双氧　　表示中性分子

O_2 不加圆括号　　表示 O_2^{2-} 过氧根

例如：

$K_2[Cr(CN)_2O_2(NH_3)(O_2)]$　　二氰·过氧根·氨·双氧合铬(Ⅱ)酸钾

$[Co(en)_3]Cl_3$　　三氯化三(乙二胺)合钴(Ⅲ)

配位单元经常有异构现象，根据实际需要，对不同的异构体可加特定的词头以示区别。后面讲到配位化合物的异构现象时再具体说明。

桥联配体只能出现在多核配位化合物中。所谓多核配位化合物，是指在配位单元中存在两个或两个以上中心原子。为了区别于端基配体，可在桥联配体前加词头“μ-”。见下面双核配位化合物的命名：

$[(NH_3)_5Cr—OH—Cr(NH_3)_5]Cl_5$	五氯化μ-羟·二[五氨合铬(Ⅲ)]
$[(CO)_3Fe—(CO)_3—Fe(CO)_3]$	三(μ-羰基)·二[三羰基合铁]

对于 π 电子配体，根据需要，可用词头“η-”表示其特殊性。例如：

$[PtCl_2(NH_3)(C_2H_4)]$	二氯·氨·(乙烯)合铂(Ⅱ) 或二氯·氨·(η-乙烯)合铂(Ⅱ)
$K[PtCl_3(C_2H_4)]$	三氯·(η-乙烯)合铂(Ⅱ)酸钾

配位化合物的种类繁多，命名极其复杂，这里所提及的命名规则都是最基本的。

11.1.3　配位化合物的异构现象

配位化合物的异构现象主要有两大类——结构异构(或称构造异构)和立体异构(或称空间异构)。配位化合物的组成相同，但其中某些原子之间的键联关系不同(有时配位单元的组成相同，仅配体与中心的键联关系不同)，将产生结构异构；配位单元的组成相同，配体与中心的键联关系也相同，但在中心的周围各配体之间的相关位置不同或在空间的排列次序不同，则产生立体异构。

1. 结构异构

组成相同但键联关系不同是结构异构的特点。结构异构包括解离异构、配位异构、键合异构和配体异构。

(1) 解离异构

配位化合物内、外界之间完全解离，若内、外界之间交换成分，则得到的配位化合物与原来的配位化合物互为解离异构。用 Ba^{2+} 可以使紫色的 $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ 中 SO_4^{2-} 定量沉淀；用 Ag^+ 可以使红色的 $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$ 中 Br^- 定量沉淀。这两种组成相同而颜色不同的配位化合物互为解离异构。

H_2O 分子作为配体存在于内界，但非配体的 H_2O 分子则在外界。由于 H_2O 分子在内、外界不同造成的解离异构，称为水合异构。如紫色的 $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ 和浅绿色的 $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2·H_2O$ 互为水合异构体。当然，水合异构属于解离异构范畴。

(2) 配位异构

两个内界之间交换配体，得配位异构。如 $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ 中 Co^{3+} 与

Cr^{3+}交换配体，得到其配位异构体$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$。

(3) 键合异构

若配体中有两个配位原子，但这两个原子并不同时配位，这样的配体称两可配体。两可配体可产生键合异构，如 N 原子配位的$-NO_2^-$和 O 原子配位的$-ONO^-$，导致$[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$（黄色）和$[Co(ONO)(NH_3)_5]Cl_2$（红色）互为键合异构体。

(4) 配体异构

如果两个配体互为异构体，那么由它们分别形成的相应的配位化合物互为配体异构体。例如，1,2-二氨基丙烷$NH_2CH_2CHNH_2CH_3$和 1,3-二氨基丙烷$NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$互为异构体，因此八面体构型的配位单元$[CoCl_2(NH_2CH_2CHNH_2CH_3)_2]^+$和$[CoCl_2(NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2)_2]^+$互为配体异构体。

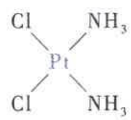
2. 立体异构

键合异构和配体异构，以及将要介绍的立体异构，其实质均为配位单元的异构。立体异构的特点是键联关系相同。其中配体相互位置关系不同的称为几何异构或顺反异构；而配体相互位置关系相同但在空间的排列取向不同的称为旋光异构或对映异构。

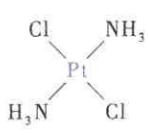
(1) 几何异构

配位数为 4 的平面四边形结构的配位单元中，Mab_3不存在几何异构；Ma_2b_2和$Mabc_2$各有两种几何异构体；Mabcd 有 3 种几何异构体。

例如，$[PtCl_2(NH_3)_2]$为平面四边形结构，有两种几何异构体，其顺式异构体



俗称顺铂，是抗癌药物。一般认为其抗癌机理是 DNA 双螺旋上的碱基取代顺铂的两个氯后使其得以固定下来，因而抑制了 DNA 的非正常生长和复制。而其反式异构体



没有抗癌作用。

一般用“顺-”（或词头 *cis*-）表示顺式异构体，用“反-”（或词头 *trans*-）表示反式异构体。于是上述的顺铂可以命名为

顺-二氯·二氨合铂(Ⅱ)　或　*cis*-二氯·二氨合铂(Ⅱ)

而反式的可以命名为

反-二氯·二氨合铂(Ⅱ)　或　*trans*-二氯·二氨合铂(Ⅱ)

顺式的结构特点是两个相同的配体位于平面四边形的相邻顶点上；而反式的结构特点是两个相同的配体位于平面四边形的不相邻的顶点上。

从上面的叙述中很容易推断，配位数为 4 的正四面体结构的配位单元，不论其配体 abcd 是否相同，都是不会有几何异构的。

配位数为 6 的八面体结构配位单元，其几何异构现象更为复杂。例如，有两种配体的 Ma_2b_4 和 Ma_3b_3 各有两种几何异构体，分别如图 11-2(a)和(b)所示。

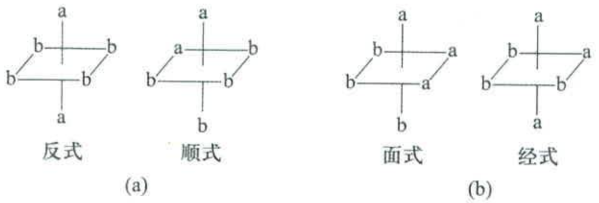


图 11-2　Ma_2b_4 和 Ma_3b_3 型八面体结构配位单元的几何异构体

对于六配位的八面体结构配位单元 Ma_3b_3，经常以“面-”表示面式异构体，“经-”表示经式异构体。

有 3 种配体的 Mab_2c_3 有 3 种几何异构体，而 $Ma_2b_2c_2$ 共有 5 种几何异构体，分别如图 11-3(a)和(b)所示。

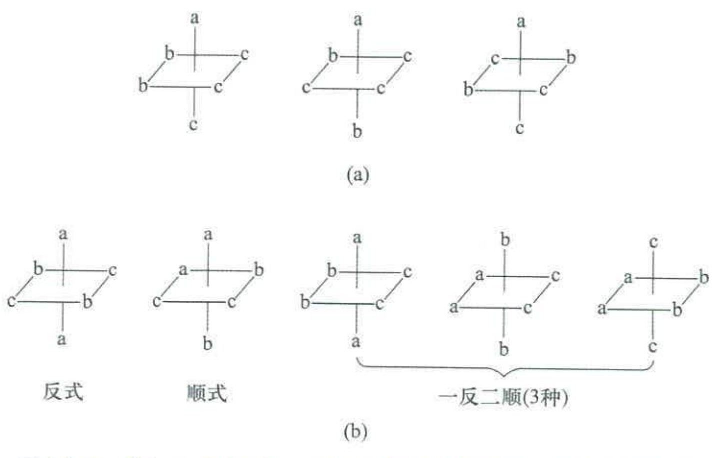


图 11-3　Mab_2c_3 和 $Ma_2b_2c_2$ 型八面体结构配位单元的几何异构体

一般来说,配体数目越多,配体种类越多,其几何异构现象越复杂。

几何异构体也可能具有不同的颜色,如[$CoCl_2(en)_2$]$^+$和[$CoCl_2(NH_3)_4$]$^+$配阳离子,其顺式为紫色的,反式为绿色的。

(2) 旋光异构

配体的相互位置关系不一致,可形成几何异构。而配体相互位置关系一致但在空间的排列取向不同,则可形成旋光异构。互为镜像的两个配位单元,其配体的相互位置肯定是一致的,但因配体在空间的排列取向不同,两者可能是不能重合的异构体——旋光异构体。旋光异构体的许多物理性质(如熔点等)相同,但光学性质不同。

互为旋光异构体的两种物质,使偏振光偏转的方向不同。按一系列的规定,可以将两种旋光异构体区分为左旋和右旋。不同的旋光异构体在生物体内的作用及活性可能不同,因此旋光化合物的合成及两种旋光异构体的拆分在药物合成等领域具有极其重要的意义。

六配位的八面体结构配位单元 $Ma_2b_2c_2$,除有 5 种几何异构体外,其中顺式的有旋光异构体,见图 11-4(a)。又如,八面体结构配位单元 *cis*-[$CrCl_2(en)_2$]$^+$也有旋光异构体,见图 11-4(b)。显然,[$Co(en)_3$]$^{3+}$和[$Fe(C_2O_4)_3$]$^{3-}$等也有旋光异构体。

四配位的四面体结构配位单元 Mabcd,尽管没有几何异构体,但是有旋光异构体,见图 11-4(c)。

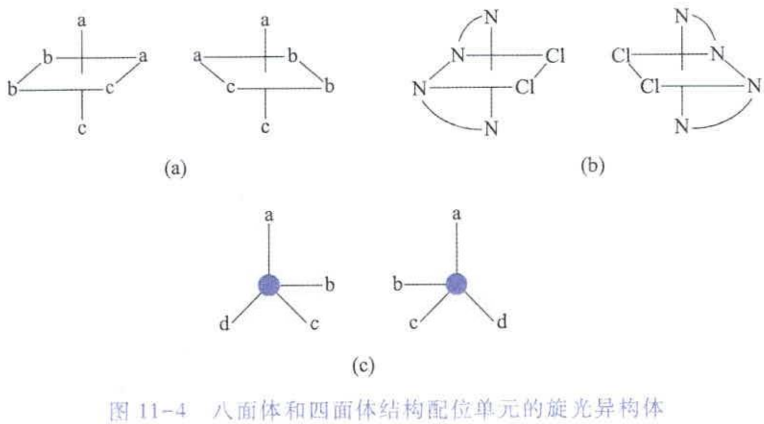


图 11-4 八面体和四面体结构配位单元的旋光异构体

11.2 配位化合物的价键理论

把杂化轨道理论应用于配位单元的结构与成键研究,就形成配位化合物的

价键理论，或称配位化合物的杂化轨道理论。配体中配位原子的孤电子对向中心的空杂化轨道配位形成配位键，配位单元的构型由中心的轨道杂化方式决定。

11.2.1 配位化合物的构型

配位化合物的构型是指配位单元的构型。在配位单元中，配体之间的排斥作用，使配体之间尽可能远离，保持能量最低。按价键理论，中心原子或离子必须有空的价层轨道，这些能量相近的价层空轨道经杂化后，形成具有特征空间分布的杂化轨道，配体的孤电子对向这些轨道配位，形成具有特定构型的配位单元。

由此可见，配位单元的构型由中心空轨道的杂化方式决定。常见配位单元的构型有：直线形、三角形、四面体形、平面四边形、三角双锥形、八面体形。

配位单元的构型与中心轨道杂化方式之间的关系如表 11-1 所示。

表 11-1 配位单元的构型与中心轨道杂化方式之间的关系

配位数	中心杂化方式	构型	实例
2	sp	直线形	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	sp^2	三角形	$[Cu(CN)_3]^{2-}$
4	sp^3	四面体形	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2	平面四边形	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	sp^3d	三角双锥形	$[Fe(SCN)_5]^{2-}$
5	dsp^3	三角双锥形	$[Fe(CO)_5]$
6	sp^3d^2	八面体形	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
6	d^2sp^3	八面体形	$[Co(CN)_6]^{3-}$

11.2.2 中心价层轨道的杂化

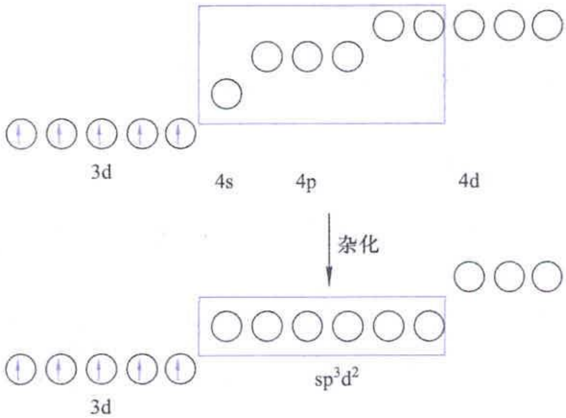
若中心参与杂化的价层轨道属同一主层，即中心采取 $ns\ np\ nd$ 杂化，d 轨道在 s 轨道和 p 轨道的外侧，形成的配位化合物称为外轨型配位化合物；若中心参与杂化的价层轨道不属同一主层，即中心采取 $(n-1)d\ ns\ np$ 杂化，d 轨道在 s 轨道和 p 轨道的内层，形成的配位化合物称为内轨型配位化合物。

1. $ns\ np\ nd$ 杂化

例 11-1 讨论 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 中心轨道的杂化方式和配位单元中的成键情况。

解：Fe 价层电子构型为 $3d^64s^2$。

Fe^{3+} 价层电子构型为 $3d^5$，在形成 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 过程中发生如下所示的 sp^3d^2 杂化。



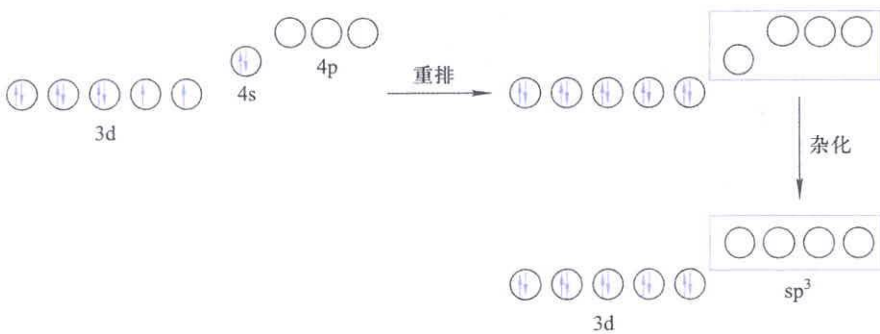
由于中心 sp^3d^2 杂化轨道在空间呈八面体分布，6 个配体 H_2O 的孤电子对配入其中形成 6 个配位键，故 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 形成八面体构型的配位单元。

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 中配体的电子对配入中心的外层空轨道，即 $ns\ np\ nd$ 杂化轨道，形成外轨型配位化合物，所成的配位键称为电价配键。电价配键较弱。

例 11-2 讨论 $[Ni(CO)_4]$ 中心轨道的杂化方式和配位单元中的成键情况。

解：Ni 价层电子构型为 $3d^84s^2$。

形成 $[Ni(CO)_4]$ 的过程中，在配体 CO 的作用下，Ni 的价层电子重排成 $3d^{10}4s^0$，外层的 4s 和 4p 电子发生如下所示的 sp^3 杂化。



杂化轨道在空间呈正四面体分布，4 个配体 CO 的孤电子对配入其中形成 4 个配位键，因而 $[Ni(CO)_4]$ 为正四面体构型。

$[Ni(CO)_4]$ 中配体的电子对以电价配键配入中心的外层空轨道，即 $ns\ np$ 杂化轨道，形成外轨型配位化合物。

CO 等配体能使中心的价层电子发生重排，称为强配体。常见的强配体有 CO，CN^-，NO_2^- 等。

H_2O 等配体不能使中心的价层电子发生重排，称为弱配体。大多数配体都为弱配体，如 F^-，Cl^-，$C_2O_4^{2-}$ 等。

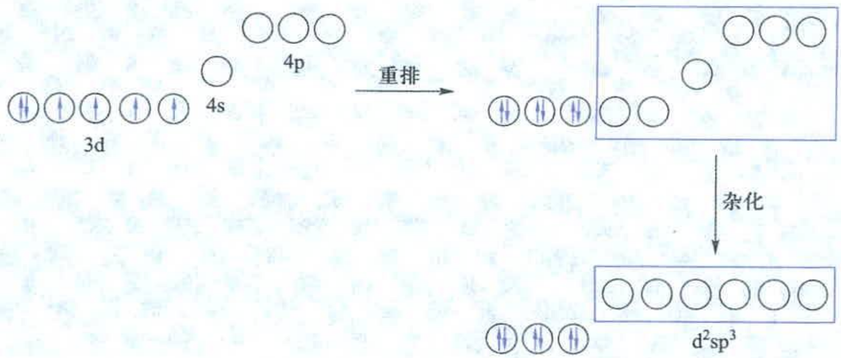
NH_3，en 等为中强配体。配体的强度是相对的，对于不同的中心，相同的配体其强度可能是不同的。

2. (*n*−1)d *n*s *n*p 杂化

例 11-3　讨论 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 中心轨道的杂化方式和配位单元中的成键情况。

解： Co 价层电子构型为 $3d^74s^2$。Co^{3+} 价层电子构型为 $3d^6$。

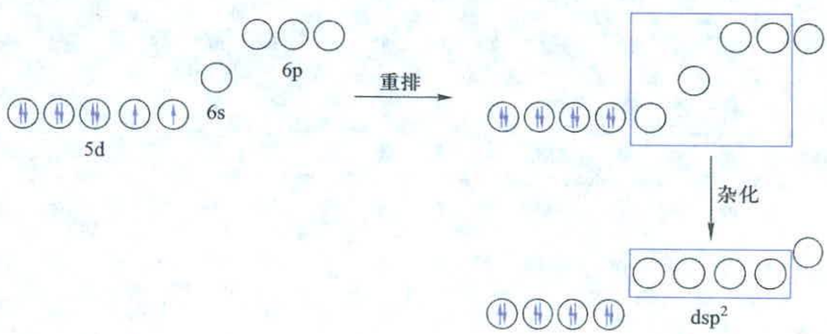
CN^- 为强配体，使 Co^{3+} 的 6 个 d 电子重排，空出的两条 3d 轨道参与杂化，中心发生如下所示的 d^2sp^3 杂化，杂化轨道在空间呈八面体分布，6 个配体 CN^- 的孤电子对配入其中形成 6 个配位键，所以配位单元 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 为八面体构型。



例 11-4　讨论 $[Pt(CN)_4]^{2-}$ 的中心轨道的杂化方式和配位单元中的成键情况。

解： Pt 价层电子构型 $5d^96s^1$。Pt^{2+} 价层电子构型为 $5d^8$。

CN^- 为强配体，使 Pt^{2+} 的 d 电子重排，空出的一条 5d 轨道参与杂化，中心发生如下所示的 dsp^2 杂化，杂化轨道在空间呈正方形分布，4 个配体 CN^- 的孤电子对配入其中形成 4 个配位键，所以配位单元 $[Pt(CN)_4]^{2-}$ 为平面四边形构型。



例 11-3 和例 11-4 中，杂化轨道均用到了$(n-1)$d 内层轨道，配体的孤电子对配入中心的内层，能量低，形成内轨型配位化合物，它较外轨型配位化合物稳定。所成的配位键称为共价配键，共价配键比电价配键强。

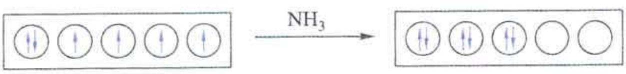
11.2.3 配位化合物的磁性

物质的轨道中成单电子数和宏观实验现象中的磁性有关。在磁天平上可以测出物质的磁矩 μ，它和物质轨道中单电子数 n 有如下关系：

$$\mu=\sqrt{n(n+2)}\ \mu_B$$

式中 μ_B 为磁矩单位，称为玻尔磁子。测出磁矩 μ，可推算出单电子数 n，对于分析和解释配位化合物的成键情况有重要意义。

中强配体 NH_3 在$[Co(NH_3)_6]^{3+}$中是否使 d 电子发生重排，可以从磁矩实验的结果进行分析，以判断 NH_3 对于 Co^{3+}是强配体还是弱配体。实验测得该物质的 $\mu=0$，推出 $n=0$，无单电子，说明 Co^{3+} 的 $3d^6$ 电子发生重排，若不重排，Co^{3+}将有 4 个单电子，只有发生重排时，才有 $n=0$，如下图所示。



故 NH_3 对 Co^{3+}是强配体，形成内轨型配位化合物。

11.2.4 价键理论中的能量问题

内轨型配位化合物一般较外轨型配位化合物稳定，说明其键能 $E_内$ 大于外轨型配位化合物的键能 $E_外$。那么怎样解释有时要形成外轨型配位化合物呢？

究竟形成内轨型配位化合物还是外轨型配位化合物，要看总的能量变化，配位化合物的形成总是采取能量最低的形式。形成内轨型配位化合物时电子发生重排，使原来平行自旋的 d 电子进入成对状态，增加电子成对能 P，能量升高。例如，$[Fe(CN)_6]^{3-}$中心的 d 电子发生重排时，如下图所示，成两个电子对，能量要升高 $2P$。



只有升高的 $2P$ 得到补偿，才能形成内轨型配位化合物；若得不到补偿，就要形成外轨型配位化合物。

因此，如图 11-5(a)所示，当 $\sum P+E_外<E_内$ 时，形成内轨型配位化合物；而当能量关系为 $\sum P+E_外>E_内$ 时，则形成外轨型配位化合物，如图 11-5(b)所示。

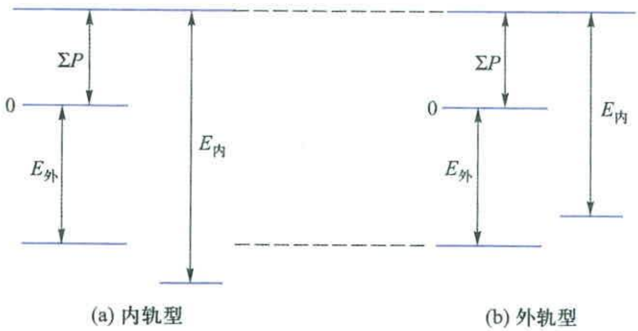


图 11-5 内轨型和外轨型配位化合物的能量关系

11.2.5 配位化合物中的反馈 π 键

过渡金属与羰基、氰、链烯烃、环烯烃等含有 π 电子的配体形成的配位化合物中，经常有反馈 π 键形成。

1. 羰基配位化合物

羰基与过渡金属形成的配位化合物种类繁多且结构复杂，除 $[Ni(CO)_4]$ 和 $[Fe(CO)_5]$ 等单核配位化合物、$[Fe_2(CO)_9]$ 和 $[Co_2(CO)_8]$ 等双核配位化合物外，更有三核以上的多核配位化合物，它们的结构虽不同，但成键方式基本相似。

在例 11-2 中曾讨论过 $[Ni(CO)_4]$ 的成键情况。在 $[Ni(CO)_4]$ 中，Ni 的价层电子构型为 $3d^8 4s^2 4p^0$，经重排成为 $3d^{10} 4s^0 4p^0$，中心采取 sp^3 杂化，CO 中 C 原子上的孤电子对向中心的 sp^3 杂化空轨道配位，形成 σ 配位键，配位化合物构型为四面体。

实验结果表明，$[Ni(CO)_4]$ 很稳定，理论计算证明，中心与配体之间除 σ 配位键之外还有其他成键作用。显然，例 11-2 虽然讨论了 $[Ni(CO)_4]$ 的构型，但对成键的讨论并不完全。

如图 11-6 所示，过渡金属 Ni 的 d_{xy} 轨道与 CO 的 2π 反键分子轨道对称性一致，可以成键。CO 的 2π 反键分子轨道的能级可参见图 6-24 所示的分子轨道能级图，其角度分布图可参见图 6-20。

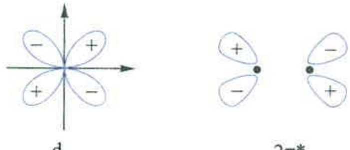


图 11-6 d 轨道和 π 反键轨道对称性一致

按轨道的对称性，金属的 d 轨道与 CO 的 2π 反键分子轨道重叠形成的是 π 键；而且成键时由金属的 d 轨道提供电子而 CO 的 2π 反键空轨道接受电子，所以形成的是配位键。在配位化合物中，一般是配体的孤电子对向中心的空轨道配位以形成配位键，因此，上述这种由中心的电子对向配体的空轨道配位所形成配位键，属于反馈键。

2. 氰配位化合物

氰（CN^-）配位能力很强，与过渡金属形成的配位化合物都很稳定，除了 C 原子给电子能力较强外，氰能与过渡金属形成反馈键也是一个重要因素。

配体 CN^- 与 CO 相似，既有可配位的孤电子对，又有与 d 轨道对称性一致的 π 反键空轨道可接受 d 电子的配位。与羰基配位化合物成键过程相似，CN^- 配体中 C 原子上的孤电子对向金属的杂化空轨道配位，形成 σ 配键；金属的 d 电子向 CN^- 的 π 反键空轨道配位，形成反馈键。

3. 烯烃配位化合物

1827 年合成的 Zeise 盐 $K[PtCl_3(C_2H_4)]\cdot H_2O$，是第一种含烯烃配体的配位化合物，也是第一种有机金属化合物，但其结构直到 120 多年后才确定。乙烯与铂之间的化学键和前面介绍的羰基、氰与金属之间的化学键相似，均含有反馈 π 键。成键的具体情况将在本书下册第 22 章 22.2.3 小节中详细讨论。

11.3 配位化合物的晶体场理论

配位化合物的价键理论在解释配位单元的构型、配位化合物的磁性、配位化合物的稳定性和配位化合物的反馈键等方面都很成功。但价键理论也有许多不足之处，如不能定量地讨论能量问题，也不能解释配位化合物的颜色等光谱学现象，而且在解释某些平面四边形配位单元如 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 等的存在时显得无能为力。而配位化合物的晶体场理论却能弥补这些不足，从而显示出该理论的重要意义。

11.3.1 晶体场中的 d 轨道

在自由原子或离子中，5 种 d 轨道的能量简并，其原子轨道的角度分布如图 11-7(a) 所示。

配体用电子对向中心配位，可以看成在中心周围形成负电场。而 d 轨道往往有电子，则 d 轨道与配体的负电场有排斥作用。5 种 d 轨道处于电场中时，受电场的作用，轨道的能量升高。若电场是球形对称的，各轨道能量升高的幅度一致，即 5 种 d 轨道的能量仍然简并。图 11-7(b) 示意了球形对称电场中 5 种能

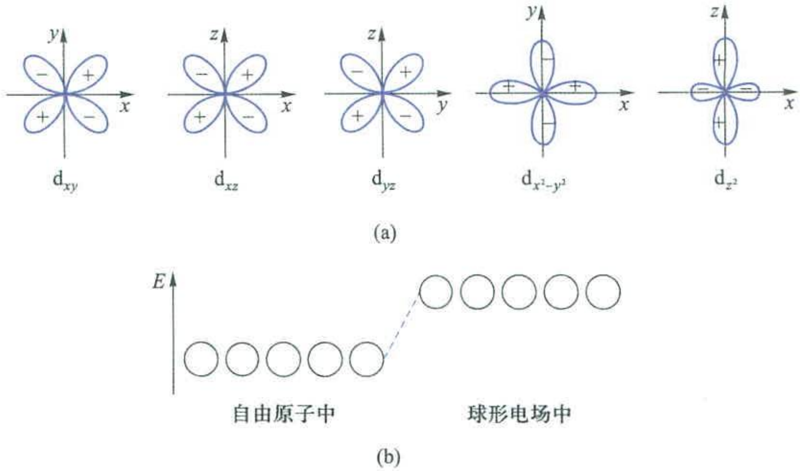


图 11-7　5 种简并的 d 轨道

量简并的 d 轨道，图中的每一个圆圈表示一条轨道。

然而，5 种 d 轨道若处于非球形电场中时，则根据电场的对称性不同，各轨道能量升高的幅度不相同，即原来的简并轨道将发生能级分裂。

1. 晶体场中 d 轨道的能级分裂

在配位化合物中，6 个配体形成八面体的对称性电场，4 个配体可以形成四面体场、平面四边形场。尽管这些电场对称性很高，但均不如球形场的对称性高。中心的 d 轨道的能量在这些电场中将不再简并。

（1）八面体场

如图 11-8(a)所示，6 个配体沿 x, y, z 三个坐标轴的正负 6 个方向分布，以形成八面体场。在电场中各轨道的能量均有所升高。但各 d 轨道受电场作用不同，能量升高幅度不同。由于 5 条 d 轨道升高的能量之和与在球形场中升高之和相同，所以有的轨道能量比球形场中高，有的比球形场中低。

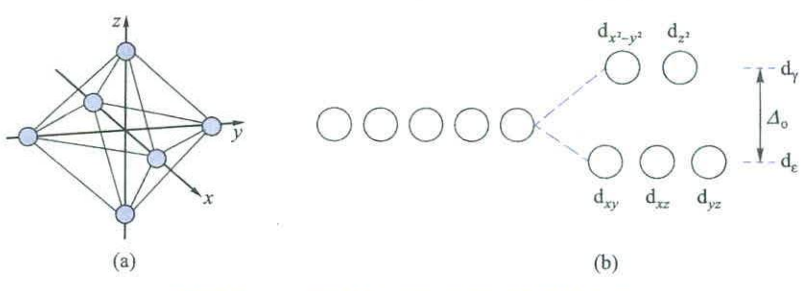


图 11-8　八面体场中的坐标和 d 轨道的分裂

$d_{x^2-y^2}$，d_{z^2}轨道的波瓣与6个配体正相对，受电场作用大，能量升高较多，高于球形场。分裂后这两条轨道的能量简并，二重简并的d轨道可用光谱学符号记为 d_γ 轨道，或用群论符号记为 e_g 轨道。

d_{xy}，d_{xz}，d_{yz}轨道的波瓣不与配体相对，能量升高较少，低于球形场。分裂后这3条轨道的能量简并，三重简并的d轨道记为 d_ε 轨道，或 t_{2g} 轨道。

分裂后两组d轨道 d_γ 和 d_ε 的能量差为称为分裂能，用 Δ 表示，八面体场的分裂能记为 Δ_o，见图11-8(b)。

（2）四面体场

如图11-9(a)所示，以正六面体为参照物，坐标原点位于正六面体的中心，坐标轴沿与正六面体的棱平行的方向伸展。4个配体位于正六面体互不相邻的4个顶点上形成正四面体场。在正四面体场中，与电场作用较大的轨道是 d_{xy}，d_{xz}，d_{yz}，这3条轨道的波瓣指向正六面体各棱的中心，距配体较近，其能量高于球形场。分裂后这3条轨道的能量简并，可用光谱学符号记为 d_ε轨道，或用群论符号记为 t_2 轨道。与电场作用较小的轨道是 $d_{x^2-y^2}$和 d_{z^2}，这两条轨道的波瓣指向正六面体的面心，距配体较远，其能量低于球形场。分裂后这两条轨道的能量简并，记为 d_γ 轨道或e轨道。

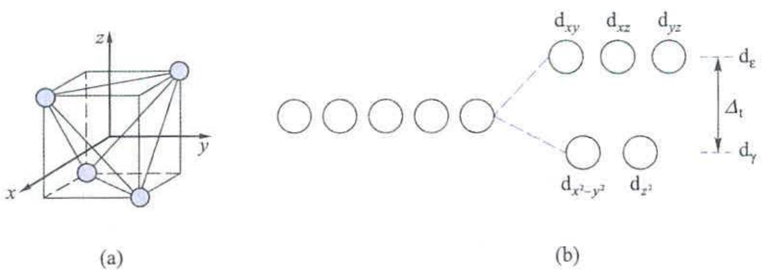
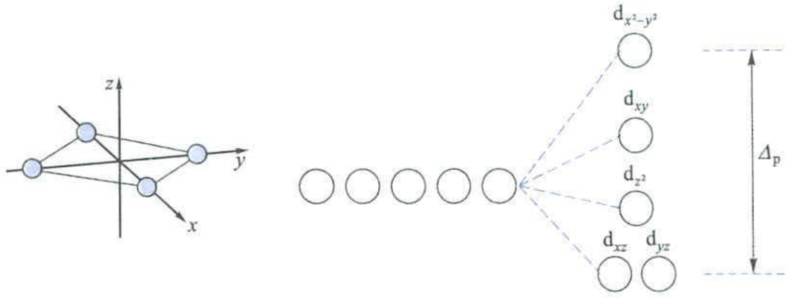


图11-9 四面体场中的坐标和d轨道的分裂

四面体场的分裂能用 Δ_t 表示，如图11-9(b)所示。由于 d_ε和 d_γ 两组轨道与配体电场作用的大小区别远不如在八面体场中的明显，所以四面体场的分裂能 Δ_t 较小，即 $\Delta_t < \Delta_o$。

（3）平面四边形场

将八面体场 z 轴上的两个配体去掉，即为平面四边形（或正方形）场，如图11-10(a)所示。在平面四边形场中，按与电场作用的大小，各轨道的能量相对高低是 $d_{x^2-y^2}>d_{xy}>d_{z^2}>d_{xz}$和 d_{yz}，如图11-10(b)所示，从 d_{xz}，d_{yz}到 $d_{x^2-y^2}$，平面四边形场的分裂能 Δ_p 很大，$\Delta_p > \Delta_o$。



(a) (b)

图 11-10 平面四边形场中的坐标和 d 轨道的分裂

2. 影响分裂能大小的因素

(1) 晶体场的对称性

对于相同的中心和相同的配体,平面四边形场的分裂能最大,而四面体场的分裂能最小,即

$$\Delta_p > \Delta_o > \Delta_t$$

(2) 中心离子的电荷数

中心离子的电荷高,中心与配体的引力大,距离小,则中心的 d 轨道与配体的相互作用大,分裂能 Δ 大。例如:

$$\Delta\{[Fe(CN)_6]^{3-}\} > \Delta\{[Fe(CN)_6]^{4-}\}$$

(3) 中心原子所在的周期数

对于相同的配体,作为中心的过渡元素所在的周期数大,Δ 相对大些。所处的周期数较大的过渡元素的 d 轨道较伸展,与配体的作用大,分裂能 Δ 大。例如:

$$\Delta\{[Hg(CN)_4]^{2-}\} > \Delta\{[Zn(CN)_4]^{2-}\}$$

(4) 配体的影响

配体对分裂能的影响是非常重要的因素,常见配体按 Δ 递增次序为

$$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < -ONO^- < C_2O_4^{2-} <$$

$$H_2O < NCS^- < NH_3 < en < NO_2^- < CN^- \approx CO$$

这一顺序称为光谱化学序列。从配位原子来看,一般规律是

卤素 < 氧 < 氮 < 碳

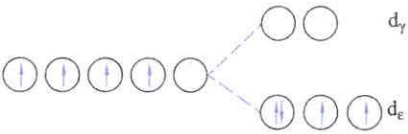
以上讨论的只是一般规律,实际上有许多不符合这些规律的例子。

3. 分裂后的 d 轨道中电子的排布

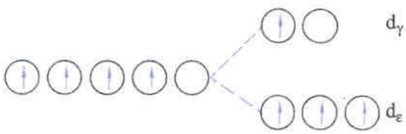
在分裂后的 d 轨道中排布电子时，仍须遵守电子排布三原则，即能量最低原理、泡利不相容原理和洪德规则。

例 11-5 某过渡金属离子价层电子构型为 d^4(也称为具有 d^4 电子组态)，讨论其在八面体场中的电子排布。

解：d^4 电子组态在八面体场中的电子排布有两种可能，一种是电子全部排在 d_ε 轨道，称为低自旋方式，电子成对要克服成对能 P；另一种是为了避免成对而在高能量 d_γ 轨道上排布电子，称为高自旋方式，要克服分裂能 Δ。因此，若 $\Delta>P$，则电子排布采取低自旋方式；若 $\Delta<P$，电子排布采取高自旋方式：



低自旋方式 $\Delta>P$



高自旋方式 $\Delta<P$

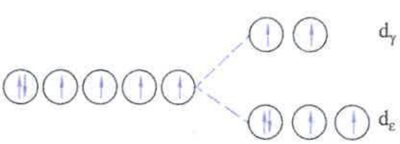
Δ 和 P 的值常用波数的形式给出，波数越大，波长越短，频率越高。由公式 $E=h\nu$ 可知，波数大则能量高。

例 11-6 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 中，$\Delta = 10\,400\ cm^{-1}$，$P = 15\,000\ cm^{-1}$；$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 中，$\Delta = 33\,000\ cm^{-1}$，$P = 15\,000\ cm^{-1}$。讨论这两种配离子的 d 电子排布情况。

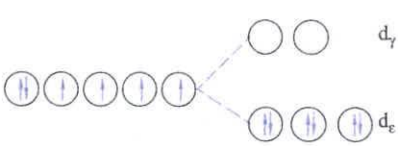
解：Fe^{2+} 为 d^6 电子组态。

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$，$\Delta<P$，d 电子在分裂后的 d 轨道中采取高自旋排布 $(d_\varepsilon)^4(d_\gamma)^2$。

$[Fe(CN)_6]^{4-}$，$\Delta>P$，d 电子在分裂后的 d 轨道中采取低自旋排布 $(d_\varepsilon)^6(d_\gamma)^0$。



$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$



$[Fe(CN)_6]^{4-}$

11.3.2 晶体场稳定化能

1. 分裂后的 d 轨道的能量

以球形场中 5 条简并的 d 轨道的能量为零点，可以计算出在晶体场中分裂后的 d 轨道的能量。电场对称性的改变不影响 d 轨道的总能量，d 轨道分裂后，5 条 d 轨道的总能量仍与球形场的总能量一致，等于零。

(1) 八面体场

八面体场的分裂能用 Δ_o 表示，见图 11-8(b)。分裂后两组 d 轨道的能量分别用 $E(d_\gamma)$ 和 $E(d_\varepsilon)$ 表示，可以得到如下方程组：

$$\begin{cases} E(d_\gamma)-E(d_\varepsilon)=\Delta_o \\ 3E(d_\varepsilon)+2E(d_\gamma)=0 \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} E(d_\gamma)=\dfrac{3}{5}\Delta_o \\ E(d_\varepsilon)=-\dfrac{2}{5}\Delta_o \end{cases}$$

若设分裂能 $\Delta_o=10Dq$ ，则

$$E(d_\gamma)=6Dq$$
$$E(d_\varepsilon)=-4Dq$$

(2) 四面体场

四面体场的分裂能用 Δ_t 表示，见图 11-9(b)。分裂后两组 d 轨道的能量分别用 $E(d_\gamma)$ 和 $E(d_\varepsilon)$ 表示，可以得到如下方程组：

$$\begin{cases} E(d_\varepsilon)-E(d_\gamma)=\Delta_t \\ 3E(d_\varepsilon)+2E(d_\gamma)=0 \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} E(d_\varepsilon)=\dfrac{2}{5}\Delta_t \\ E(d_\gamma)=-\dfrac{3}{5}\Delta_t \end{cases}$$

若 $\Delta_t=10Dq$（Dq 值不定，因晶体场的对称性、中心和配体的不同而不同），则

$$E(d_\varepsilon)=4Dq$$
$$E(d_\gamma)=-6Dq$$

对于相同的中心和配体，有

$$\Delta_t=\frac{4}{9}\Delta_o$$

由此可以对两种晶体场中的各能级进行比较。

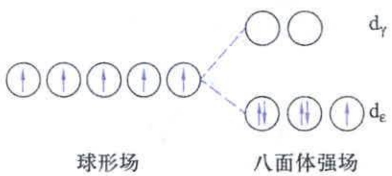
2. 晶体场稳定化能

d 电子在晶体场中分裂后的 d 轨道中排布，其能量用 $E_{晶}$ 表示，在球形场中的能量用 $E_{球}$ 表示。因晶体场的存在，体系总能量的降低值称为晶体场稳定化能(crystal field stabilization energy，CFSE)。由 $E_{球}=0$，则

$$\mathrm{CFSE}=E_{球}-E_{晶}=0-E_{晶}$$

例 11-7 计算八面体强场中 d^5 电子组态的 CFSE。

解：5 个 d 电子在球形场以及八面体强场中电子排布为

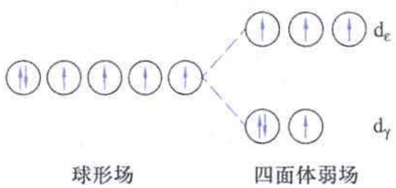


$$E_{晶}=(-4Dq)\times5+2P=-20Dq+2P$$
$$\mathrm{CFSE}=E_{球}-E_{晶}=0-(-20Dq+2P)=20Dq-2P$$
$$=2\Delta_o-2P$$

必须注意，$E_{晶}$ 的值要严格以 $E_{球}=0$ 为基础进行计算，要考虑成对能 P 值。例 11-7 中八面体场比球形场多出两对成对电子，因此 $E_{晶}$ 要加上 $2P$。

例 11-8 计算正四面体弱场 d^6 电子组态的 CFSE。

解：在球形场及四面体弱场中电子排布为

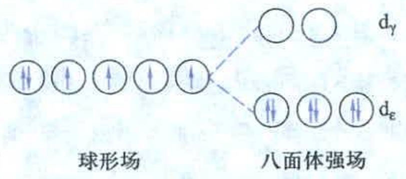


$$E_{晶}=(-6Dq)\times3+(4Dq)\times3=-6Dq$$
$$\mathrm{CFSE}=0-E_{晶}=0-(-6Dq)=6Dq$$

从例 11-8 看出，在弱场中一般不会出现成对能 P。

例 11-9 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的 $\Delta_o=33\,000\ \mathrm{cm^{-1}}$，$P=15\,000\ \mathrm{cm^{-1}}$，求 CFSE。

解：Fe^{2+} 电子组态为 $3d^6$，由题设可知 $\Delta_o>P$，CN^- 为强场配体，d 电子低自旋排布。在球形场及八面体强场中排布为



$$CFSE = 0-\left[\left(-\frac{2}{5}\Delta_o\right)\times 6+2P\right]=\frac{12}{5}\Delta_o-2P$$

$$=33\,000\ cm^{-1}\times\frac{12}{5}-15\,000\ cm^{-1}\times 2$$

$$=49\,200\ cm^{-1}$$

3. 用晶体场稳定化能解释水合热的双峰曲线

第四周期元素 M^{2+} 的水合热的绝对值 $|\Delta H|$ 对 M^{2+} 的 d 电子数作图，得到双峰曲线，见图 11-11。

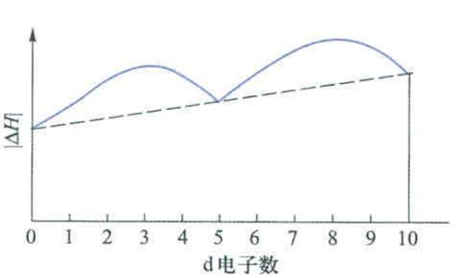


图 11-11　第四周期元素 M^{2+} 的水合热的双峰曲线

H_2O 为弱场配体，水合生成高自旋的配离子：

$$M^{2+}(g) + 6H_2O(l) \xlongequal{\quad} [M(H_2O)_6]^{2+}(aq)$$

根据热力学对水合热的计算，随 d 电子数的增加，$|\Delta H|$ 应逐渐增大，得一平缓上升的直线，如图 11-11 中虚线所示。但依实验数据作图，却得双峰曲线，为什么会出现这种差别？

水是弱场配体，无成对能 P 的问题。下面给出 M^{2+} 水合离子 $d^0 \sim d^{10}$ 的晶体场稳定化能 CFSE 与 d 电子数的对应关系(其中 d^0 是 Ca^{2+} 的电子组态)。

d 电子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CFSE/Dq	0	4	8	12	6	0	4	8	12	6	0

若将 $|\Delta H|$ 数值分别加上 CFSE 的值加以修正，基本与双峰曲线相符。电子组态为 d^0，d^5 和 d^{10} 的离子的数值符合理论计算值，因为 CFSE 为零；d^3 和 d^8 为

双峰的数值，因为 CFSE 这时具有最大值。

这一事实说明了 CFSE 的存在。

必须指出的是，晶体场稳定化能在数值上远远小于配位键的键能，因此运用晶体场稳定化能解释问题是很有限的。配位键的键能才是配位化合物中占据主导地位的能量。

11.3.3 过渡金属化合物的颜色

1. 吸收光谱

当自然光照射物质时，若可见光全部通过，则物质无色透明；若可见光全部反射，则物质为白色；若可见光全部被吸收，则物质显黑色。当部分波长的可见光被物质吸收，而其余波长（即与被吸收的光互补）的光通过或反射出来，则物质显示出与这些未被吸收波长的光相关的颜色。这就是吸收光谱的显色原理。

各波长可见光的互补关系及其波长、波数见表 11-2。

若吸收部分在红外或紫外，则可见光全透过或全反射。

表 11-2 物质吸收的可见光波长与颜色

吸收可见光波长/nm	吸收可见光波数/cm^{-1}	吸收可见光颜色	物质的颜色
400~435	25 000~23 000	紫色	黄绿色
435~480	23 000~20 800	蓝色	黄色
480~490	20 800~20 400	绿蓝色	橙色
490~500	20 400~20 000	蓝绿色	红色
500~560	20 000~17 900	绿色	紫红色
560~580	17 900~17 200	黄绿色	紫色
580~595	17 200~16 800	黄色	蓝色
595~605	16 800~16 500	橙色	绿蓝色
605~750	16 500~13 333	红色	蓝绿色

2. d-d 跃迁

晶体场中 d 轨道的电子在光照下吸收了能量相当于分裂能 Δ 的光能后从低能级 d 轨道跃迁到高能级 d 轨道，称为 d-d 跃迁。若 d-d 跃迁所需能量恰好在可见光能量范围内，则化合物显示颜色。若 d-d 跃迁吸收的是紫外光或红外光，则化合物为无色或白色。

例 11-10　试解释$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$的紫红色。

解：Ti^{3+}电子组态为$3d^1$，只有一个 d 电子。

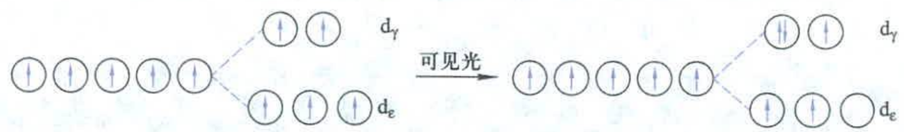
Ti^{3+}的$3d^1$电子在分裂后的 d 轨道中的排布为$(d_\varepsilon)^1(d_\gamma)^0$。在自然光的照射下，d 电子吸收了能量相当于$\Delta_o$波长的部分，发生跃迁。跃迁后的排布为$(d_\varepsilon)^0(d_\gamma)^1$。

由于电子跃迁主要吸收绿色可见光，故$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$显其互补色紫红色。



例 11-11　试解释$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$的粉红色。

解：Mn^{2+}电子组态为$3d^5$，H_2O为弱场配体，d 电子排布为$(d_\varepsilon)^3(d_\gamma)^2$。当吸收了自然光中蓝绿色光后发生 d-d 跃迁，d 电子排布变为$(d_\varepsilon)^2(d_\gamma)^3$，于是$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$显蓝绿色的互补色粉红色。



由于$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$中心Mn^{2+}的 d 电子跃迁概率小，使$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$颜色很浅，为浅粉红色。这在以后的结构化学课程中将有详细的讨论。

电子组态为d^1～d^9的配位化合物，都可发生 d-d 跃迁，一般有颜色。

3. 电荷迁移

电子组态为d^0和d^{10}的化合物，不能发生 d-d 跃迁，如：

Cu(Ⅰ)	Cd(Ⅱ)	La(Ⅲ)	Ti(Ⅳ)
$3d^{10}$	$4d^{10}$	$5d^0$	$3d^0$

无 d-d 跃迁的化合物一般无色，如ZnI_2，电子组态为$3d^{10}$，无色或白色。但也有一些电子组态为d^0和d^{10}的化合物有颜色，如：

$CdI_2(4d^{10})$	$HgI_2(5d^{10})$
黄绿色	红色

这些无 d-d 跃迁的化合物，为什么ZnI_2没有颜色，而CdI_2和HgI_2却有颜色呢？对MI_2来说，M^{2+}的极化作用使其有获得电子的趋势，同时，半径较大的I^-变形性强，有给出电子的趋势。Zn^{2+}的半径较小，变形性差，导致相互极化的总体

效果不大,对于电子迁移的支持程度较小。ZnI_2 要吸收紫外光方可实现电子从 I^- 向 Zn^{2+} 迁移,故可见光全透过,即在可见区无吸收,因而无色。CdI_2 阳离子和阴离子间相互极化作用较强,吸收紫色可见光即可实现电子从阴离子向阳离子迁移,因而化合物显黄绿色。Hg^{2+} 既有较强的极化作用,又有较大的变形性,与半径大的 I^- 之间有较强的相互极化作用,电子从 I^- 向 Hg^{2+} 迁移更容易,HgI_2 吸收蓝绿色光即可,因而化合物显红色。

这种显色机理源于电子由阴离子向阳离子的迁移,称为电荷迁移。若电荷迁移容易进行,则化合物可能有颜色。

许多化合物或离子由于电荷迁移而显色,如 VO_3^- 和 CrO_4^{2-} 均显黄色,吸收蓝色可见光;MnO_4^- 显紫色,吸收黄绿色可见光。

温度对极化和电荷迁移有影响,因此有时影响化合物的颜色。例如,AgI 常温下显黄色,吸收蓝色可见光;因高温下极化作用强,电荷迁移更容易,吸收比蓝色光能量更低的蓝绿色光即可,故高温下 AgI 显红色;低温下 AgI 显白色,因为低温下电荷迁移变难,需吸收紫外光。

11.3.4 姜-泰勒效应

实验测得,$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 为平面四边形结构。进一步研究表明,溶液中 Cu^{2+} 周围除 4 个 NH_3 外,还有两个弱配位的 H_2O,$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ 为拉长的八面体结构:Cu—N 距离 206 pm,Cu—O 距离 267 pm。按一般 Cu—O 共价键距离,H_2O 与 Cu^{2+} 基本无成键作用,拉长的八面体 $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ 可以看成四配位平面四边形的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$。

按配位化合物的价键理论,若 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 为平面四边形结构,则中心 Cu^{2+} 应为 dsp^2 杂化,其杂化过程应如图 11-12 所示。

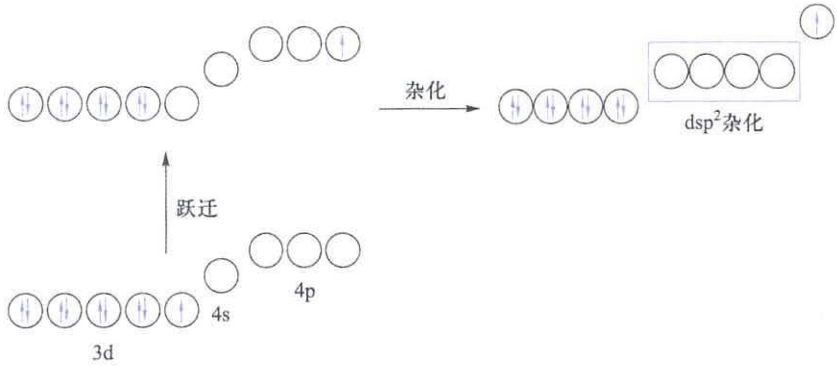


图 11-12 用价键理论讨论 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的平面四边形结构

如果 Cu^{2+} 发生 dsp^2 杂化，必有一个电子跃迁到 4p 轨道，这个高能级轨道上的电子很容易失去。因此，按配位化合物价键理论，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 不稳定，易被氧化。这个结论显然与 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 稳定而不易被氧化的事实不符，因此不能用价键理论解释 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的构型。

那么，如何解释 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 为平面四边形结构，$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ 为拉长的八面体结构？

按晶体场理论，Cu^{2+} 为 d^9 电子组态。在八面体场中，最后一个电子有能量简并的两种排布方式：一种是排布到 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，则 xOy 平面上的 4 个配体受到的斥力大，距离核较远，形成压扁的八面体，如图 11-13(a) 所示。

若最后一个电子排布到 d_{z^2} 轨道，则 z 轴方向上的两个配体受到的斥力大，距离核较远，形成拉长的八面体，如图 11-13(b)。

这恰好解释了 $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ 为拉长的八面体结构的现象。若轴向的两个配体拉得太远，则失去轴向两个配体，变成 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 平面四边形结构。

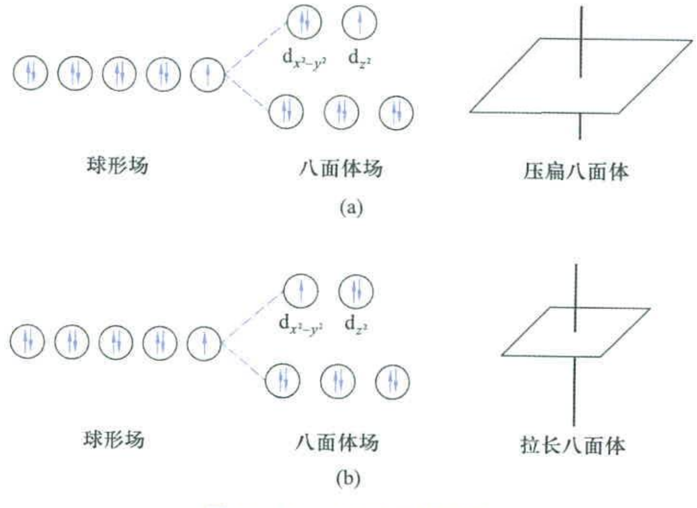


图 11-13　八面体场的畸变

八面体场发生畸变形成平面四边形场，如图 11-14 所示，d 轨道的能级结构及 Cu^{2+} 的 d^9 电子的排布方式同时发生变化。

发生畸变前 t_{2g} 的 3 条轨道处于全充满状态，畸变后 t_{2g} 的 3 条轨道仍然处于全充满状态，故畸变前后 t_{2g} 的 3 条轨道中 6 个电子的总能量没有发生改变。但是 e_g 的两条轨道中 3 个电子的总能量在畸变前后却有所不同。由于在高能级的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中只排一个电子，所以畸变后体系的总能量有所降低。发生畸变的动力就来自这一能量的降低。

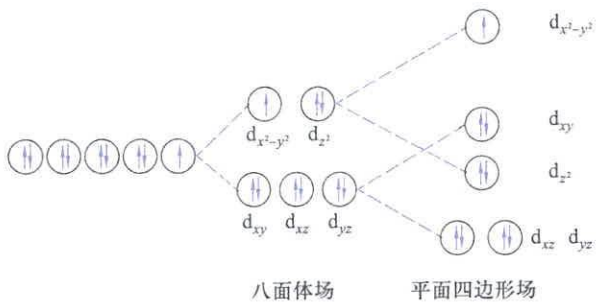


图 11-14 d^9 的八面体场畸变形成平面四边形场

1937 年,姜(Jahn)和泰勒(Teller)提出的姜-泰勒原理,将其应用于配位化学中可以表述为:如果配位化合物体系在基态时的能级有两个或两个以上简并度,则配位单元的构型要改变且发生能级分裂,从而使体系的能量降低达到稳定化。这一原理很好地解释了上述的八面体场发生畸变形成平面四边形场的现象,所以将这一畸变称为姜-泰勒效应。

除上述 d^9 电子组态的 Cu(Ⅱ)外,八面体弱场 d^4 组态的 Cr(Ⅱ)、Mn(Ⅲ)和八面体强场 d^7 组态的 Co(Ⅱ)、Ni(Ⅲ),其 e_g 轨道上只有 1 个电子,故应有姜-泰勒畸变发生。目前这些畸变的发生基本上都已经在实验中观测到。

具有 d^8 组态的 Pt^{2+} 和 Ni^{2+},与相同的配体 Cl^- 所形成的配位单元,$[PtCl_4]^{2-}$ 具有平面四边形结构,而 $[NiCl_4]^{2-}$ 却具有四面体结构。讨论这个问题既涉及配位化合物的价键理论,又涉及配位化合物的晶体场理论,其详细的解释见本书的配套教辅《无机化学习题解答》(第五版)中习题 11-17。

11.4 配位解离平衡

配位化合物的内、外界之间在水溶液中全部解离,而配位化合物的内界只有部分解离,即存在着配位解离平衡。

11.4.1 配位化合物的稳定常数

1. 稳定常数

向硝酸银溶液中加入过量的氨水,将形成配位单元 $[Ag(NH_3)_2]^+$,它和中心 Ag^+ 及配体 NH_3 之间存在下列配位解离平衡:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

其标准平衡常数用 $K^{\ominus}_{稳}$ 表示。

$$K^{\ominus}_{稳}=\frac{c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}}{c(Ag^+)[c(NH_3)]^2}$$

上述配位解离平衡的 $K^{\ominus}_{稳}=1.1\times10^7$。平衡常数 $K^{\ominus}_{稳}$ 的值越大,表示配位反应进行得越彻底,配位化合物越稳定,故 $K^{\ominus}_{稳}$ 也称为配位化合物的稳定常数。$K^{\ominus}_{稳}$ 所表示的配位化合物的稳定性,是指配位单元解离的难易程度。

某些配位化合物的 $K^{\ominus}_{稳}$ 数值列在表 11-3 中,以便于了解这些配位单元解离的难易程度。更详细和精确的 $K^{\ominus}_{稳}$ 数值见本书附录 14。

已知 $[Ag(CN)_2]^-$ 的 $K^{\ominus}_{稳}=1.3\times10^{21}$,这说明从解离难易的角度看,$[Ag(CN)_2]^-$ 比 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 稳定得多。有时用配位化合物的不稳定常数来表示配位解离平衡,例如:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

$$K^{\ominus}_{不稳}=\frac{c(Ag^+)[c(NH_3)]^2}{c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}}$$

平衡常数 $K^{\ominus}_{不稳}$ 越大,解离反应越彻底,配位化合物越不稳定。

表 11-3 某些配位化合物的 $K^{\ominus}_{稳}$

配位单元	$K^{\ominus}_{稳}$	配位单元	$K^{\ominus}_{稳}$
$[Al(edta)]^-$	1.3×10^{16}	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	2.1×10^{13}
$[AlF_6]^{3-}$	6.9×10^{19}	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}
$[AgCl_2]^-$	1.1×10^5	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{35}
$[Ag(CN)_2]^-$	1.3×10^{21}	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	1.6×10^{20}
$[Ag(en)]^+$	5.0×10^4	$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	1.7×10^5
$[Ag(en)_2]^+$	5.0×10^7	$[HgI_4]^{2+}$	6.8×10^{29}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	1.1×10^7	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	1.9×10^{19}
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	2.9×10^{13}	$[Mn(edta)]^{2-}$	6.3×10^{13}
$[Cd(en)_3]^{2+}$	1.2×10^{12}	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	5.5×10^8
$[CdI_4]^{2-}$	2.6×10^5	$[PbI_4]^{2-}$	3.0×10^4
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	1.3×10^5	$[Pt(NH_3)_6]^{2+}$	2×10^{35}
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	1.6×10^{35}	$[Zn(en)_3]^{2+}$	1.3×10^{14}
$[CuI_2]^-$	7.1×10^8	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	2.9×10^9
$[Cu(NH_3)_2]^+$	7.2×10^{10}		

例 11-12 将 0.20 mol·dm^{-3} $Cu(NO_3)_2$溶液与 2.0 mol·dm^{-3} $NH_3·H_2O$ 等体积混合，试计算平衡时溶液中 Cu^{2+}的浓度。已知$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$的 $K^{\ominus}_{稳}=2.1\times10^{13}$。

解：等体积混合后溶液中 $Cu(NO_3)_2$ 与 $NH_3·H_2O$ 的浓度均减半，分别为 0.10 mol·dm^{-3}与 1.0 mol·dm^{-3}。

由于$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$的 $K^{\ominus}_{稳}$很大，可以认为 Cu^{2+}完全转化成$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$。

故平衡时溶液中$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$的浓度为 0.10 mol·dm^{-3}，NH_3的浓度为

$$(1.0-0.10\times4)\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}=0.60\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

设平衡时溶液中 Cu^{2+}的浓度为 x mol·dm^{-3}。

	Cu^{2+}	+ $4NH_3$	$\rightleftharpoons$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
起始相对浓度	0.10	1.0	0
平衡相对浓度	x	0.60	0.10

平衡常数表达式为 $$K^{\ominus}_{稳}=\frac{c\{[Cu(NH_3)_4]^{2+}\}}{c(Cu^{2+})[c(NH_3)]^4}$$

将平衡相对浓度代入该表达式，得 $$\frac{0.10}{x\times0.60^4}=2.1\times10^{13}$$

解得 $$x=3.7\times10^{-14}$$

即平衡时溶液中 Cu^{2+}的浓度为 3.7×10^{-14} mol·dm^{-3}。

2. 逐级稳定常数与累积稳定常数

在上面例 11-12 中，Cu^{2+}与 NH_3生成$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$的反应实际上是分步进行的：

$$Cu^{2+}+NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+} \tag{1}$$

$$K^{\ominus}_1=\frac{c\{[Cu(NH_3)]^{2+}\}}{c(Cu^{2+})c(NH_3)}=2.0\times10^4$$

$$[Cu(NH_3)]^{2+}+NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+} \tag{2}$$

$$K^{\ominus}_2=\frac{c\{[Cu(NH_3)_2]^{2+}\}}{c\{[Cu(NH_3)]^{2+}\}c(NH_3)}=4.7\times10^3$$

$$[Cu(NH_3)_2]^{2+}+NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+} \tag{3}$$

$$K^{\ominus}_3=\frac{c\{[Cu(NH_3)_3]^{2+}\}}{c\{[Cu(NH_3)_2]^{2+}\}c(NH_3)}=1.1\times10^3$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{2+}+NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \tag{4}$$

$$K_4^\ominus=\frac{c\{[Cu(NH_3)_4]^{2+}\}}{c\{[Cu(NH_3)_3]^{2+}\}c(NH_3)}=2.0\times10^2$$

各步反应的稳定常数 $K_1^\ominus, K_2^\ominus, K_3^\ominus, K_4^\ominus$ 称为逐级稳定常数。

四步反应相加，得

$$Cu^{2+}+4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \qquad K_稳^\ominus=\frac{c\{[Cu(NH_3)_4]^{2+}\}}{c(Cu^{2+})[c(NH_3)]^4}$$

显然 $K_稳^\ominus=K_1^\ominus\cdot K_2^\ominus\cdot K_3^\ominus\cdot K_4^\ominus$

反应(1)+(2)得

$$[Cu(NH_3)_3]^{2+}+2NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+}$$

该反应的稳定常数为 $\beta_2=K_1^\ominus\cdot K_2^\ominus$

同理，有 $\beta_1=K_1^\ominus$

$\beta_3=K_1^\ominus\cdot K_2^\ominus\cdot K_3^\ominus$

$\beta_4=K_1^\ominus\cdot K_2^\ominus\cdot K_3^\ominus\cdot K_4^\ominus$

$\beta_1,\beta_2,\beta_3,\beta_4$ 称为累积稳定常数。

必须清楚的是，累积稳定常数 β_4 即为配位单元 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的 $K_稳^\ominus$。本书附录 14 中配位单元的稳定常数就是以累积稳定常数 β 的形式给出的。

11.4.2 配位解离平衡的移动

1. 配位解离平衡与酸碱解离平衡

向 $FeCl_3$ 溶液中加入 $K_2C_2O_4$ 溶液，生成黄绿色的 $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$：

$$FeCl_3+3K_2C_2O_4 = K_3[Fe(C_2O_4)_3]+3KCl$$

若再加入盐酸，溶液变黄，说明 $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 被破坏，生成 $[FeCl_4]^-$：

$$K_3[Fe(C_2O_4)_3]+4HCl = K[FeCl_4]+2KHC_2O_4+H_2C_2O_4$$

配位化合物 $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 在酸中被破坏，原因在于 $H_2C_2O_4$ 不是强酸，$C_2O_4^{2-}$ 遇强酸则与 H^+ 结合从而降低了配位能力。

再如，向 $CuSO_4$ 溶液中加入适量氨水，有淡蓝色沉淀 $Cu(OH)_2\cdot CuSO_4$ 生成：

$$2CuSO_4+2NH_3+2H_2O = Cu(OH)_2\cdot CuSO_4\downarrow+(NH_4)_2SO_4$$

氨水过量则沉淀溶解生成深蓝色的配位化合物 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$：

$$Cu(OH)_2\cdot CuSO_4+(NH_4)_2SO_4+6NH_3 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4+2H_2O$$

若向该配位化合物溶液中逐滴加入稀硫酸，则先有淡蓝色沉淀生成：

$$2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 3H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \downarrow + 4(NH_4)_2SO_4$$

硫酸过量后沉淀溶解得到蓝色溶液：

$$Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$

以上实验说明，溶液的酸度即介质的 pH 可能影响配位化合物的存在，即酸碱解离平衡影响配位解离平衡的移动。

2. 配位解离平衡与沉淀溶解平衡

若配体、沉淀剂都可以和 M^{n+} 结合，生成配位化合物或沉淀物，那么两种平衡关系的实质是配体与沉淀剂争夺 M^{n+}，其结果当然和 $K_{sp}^{\ominus}$，$K_{稳}^{\ominus}$ 的大小有关。

例 11-13 计算 CuI 在 1.0 $mol \cdot dm^{-3}$ $NH_3 \cdot H_2O$ 中的溶解度。已知 CuI 的 $K_{sp}^{\ominus} = 1.3\times10^{-12}$，$[Cu(NH_3)_2]^+$ 的 $K_{稳}^{\ominus} = 7.2\times10^{10}$。

解：

$$CuI \rightleftharpoons Cu^+ + I^- \qquad K_{sp}^{\ominus}$$

$$Cu^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ \qquad K_{稳}^{\ominus}$$

总反应

$$CuI + 2NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ + I^-$$

$$K^{\ominus} = K_{sp}^{\ominus} K_{稳}^{\ominus} = 1.3\times10^{-12}\times7.2\times10^{10} = 9.4\times10^{-2}$$

设平衡时 $c(I^-) = c\{[Cu(NH_3)_2]^+\} = x$

则平衡时 $c(NH_3) = 1.0-2x$

$$K^{\ominus} = \frac{c\{[Cu(NH_3)_2]^+\}c(I^-)}{[c(NH_3)]^2} = \frac{x^2}{(1.0-2x)^2} = 9.4\times10^{-2}$$

解得 $x = 0.19$

即 CuI 在 1.0 $mol \cdot dm^{-3}$ $NH_3 \cdot H_2O$ 中的溶解度为 0.19 $mol \cdot dm^{-3}$。

3. 配位解离平衡与氧化还原平衡

配位解离平衡与氧化还原平衡关系，主要体现在配位化合物的生成对于电极电势 $E^{\ominus}$ 的影响上。

$$氧化型 + ze^- \longrightarrow 还原型$$

根据式(10-14)的能斯特方程

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059\ V}{z}\lg\frac{[氧化型]}{[还原型]}$$

若氧化型生成配位化合物，浓度变小，则 E 值减小，小于 $E^{\ominus}$；还原型生成配位化合物，浓度变小，则 E 值增大，大于 $E^{\ominus}$。

例 11-14　已知　　$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$　　$E^{\ominus} = 0.85\ V$

$[HgI_4]^{2-}$ 的 $K^{\ominus}_{稳} = 6.8\times10^{29}$，求电对 $[HgI_4]^{2-}/Hg$ 的 $E^{\ominus}$ 值。

解：电对 $[HgI_4]^{2-}/Hg$ 的电极反应式为

$$[HgI_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 4I^-$$

其电极电势的标准状态浓度 $c\{[HgI_4]^{2-}\} = c(I^-) = 1\ mol\cdot dm^{-3}$，将其作为

$$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$$

的非标准电极电势来求。

由

$$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}$$

$$K^{\ominus}_{稳} = \frac{c\{[HgI_4]^{2-}\}}{c(Hg^{2+})[c(I^-)]^4}$$

所以当 $c\{[HgI_4]^{2-}\} = c(I^-) = 1\ mol\cdot dm^{-3}$ 时，有

$$c(Hg^{2+}) = \frac{1}{K^{\ominus}_{稳}} = \frac{1}{6.8\times10^{29}}$$

将其代入 $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$ 的能斯特方程中：

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059\ V}{2}\lg c(Hg^{2+}) = 0.85\ V + \frac{0.059\ V}{2}\lg\frac{1}{6.8\times10^{29}} = -0.030\ V$$

故电对 $[HgI_4]^{2-}/Hg$ 的 $E^{\ominus} = -0.030\ V$。

本例中由于氧化型生成配位化合物，其浓度减小，故 E 值减小。

若氧化型和还原型同时生成同种类型的配位化合物，则要看哪种配位化合物稳定常数大。若氧化型生成的配位化合物稳定常数大，则 E 值减小；若还原型生成的配位化合物稳定常数大，则 E 值增大。具体数值可通过计算求出。

例 11-15　已知 $Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$　　$K^{\ominus}_{稳}(1) = 1.6\times10^{35}$

$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$　　$K^{\ominus}_{稳}(2) = 1.3\times10^{5}$

$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$　　$E^{\ominus} = 1.92\ V$

求电极反应 $[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$ 的 $E^{\ominus}$。

解：由　　$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$　　$K^{\ominus}_{稳}(1) = 1.6\times10^{35}$

$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$　　$K^{\ominus}_{稳}(2) = 1.3\times10^{5}$

可得

$$c(Co^{3+}) = \frac{1}{K^{\ominus}_{稳}(1)} = \frac{1}{1.6\times10^{35}}$$

$$c(Co^{2+}) = \frac{1}{K^{\ominus}_{稳}(2)} = \frac{1}{1.3\times10^{5}}$$

代入 $Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$ 的能斯特方程中：

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059\ \text{V}}{1}\lg\frac{c(Co^{3+})}{c(Co^{2+})} = 1.92\ \text{V} + \frac{0.059\ \text{V}}{1}\lg\frac{\dfrac{1}{1.6\times10^{35}}}{\dfrac{1}{1.3\times10^{5}}} = 0.14\ \text{V}$$

故电极反应 $[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}$ 的 $E^{\ominus} = 0.14\ \text{V}$。

11.5 配位化合物的稳定性

配位化合物的稳定性，其实质就是配位单元的稳定性。

11.5.1 影响配位单元稳定性的因素

1. 中心的影响

(1) 中心的电荷数的影响

一般来说，同一元素或同周期元素作为中心，中心的正电荷数越高，配位化合物越稳定。例如：

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \qquad K^{\ominus}_{稳} = 1.6\times10^{35}$$

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} \qquad K^{\ominus}_{稳} = 1.3\times10^{5}$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \qquad K^{\ominus}_{稳} = 1.0\times10^{42}$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \qquad K^{\ominus}_{稳} = 1.0\times10^{35}$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \qquad K^{\ominus}_{稳} = 5.5\times10^{8}$$

说明配位化合物的稳定性有下列关系：

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} > [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} > [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} > [Ni(NH_3)_6]^{2+}$$

(2) 中心所在周期数的影响

一般来说，同族元素作为中心，中心所处的周期数较大时，其 d 轨道较伸展，形成的配位化合物稳定。例如：

$$[Pt(NH_3)_6]^{2+} \qquad K^{\ominus}_{稳} = 2.0\times10^{35}$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \qquad K^{\ominus}_{稳} = 5.5\times10^{8}$$

$$[Hg(NH_3)_4]^{2+} \qquad K^{\ominus}_{稳} = 1.9\times10^{19}$$

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \qquad K^{\ominus}_{稳} = 2.9\times10^{9}$$

说明配位化合物的稳定性有下列关系：

$$[Pt(NH_3)_6]^{2+} > [Ni(NH_3)_6]^{2+}$$

$$[Hg(NH_3)_4]^{2+} > [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

2. 配体的影响

一般来说，配体中配位原子的电负性越小，给电子能力越强，配位化合物越稳定。例如，配位化合物的稳定性有下列关系：

$$[Co(CN)_6]^{3-} > [Co(NH_3)_6]^{3+}$$

$$[Cu(CN)_4]^{3-} > [Cu(NH_3)_4]^{+}$$

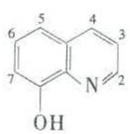
从上面讨论的中心的影响和配体的影响来看，能使分裂能增大的因素，一般也是导致配位化合物稳定性升高的因素。

3. 螯合效应

乙二胺和乙二胺四乙酸(edta)等多基配体与金属离子形成的配位单元含有五元环，这种含有多元环的配位化合物称为螯合物。螯合物所具有的特殊的稳定性，称为螯合效应。螯合物中以形成五元环、六元环的螯合物最为稳定。

Ca^{2+}等主族金属离子一般不易形成配位化合物，但可以与 edta 形成稳定的螯合物。edta 有 6 个配位原子，见图 11-1(c)，与金属形成的螯合物含有 5 个五元环。

Al^{3+}很难生成稳定的配位化合物，但可以与 8-羟基喹啉



生成稳定的螯合物。3 个 8-羟基喹啉在 Al^{3+}的周围，形成 3 个五元环。3 个氧原子和 3 个氮原子分布在八面体的顶点上，配位数为 6。

8-羟基喹啉与金属生成的螯合物，亲水基团都与金属配位，外侧为疏水基团，这类螯合物一般难溶于水。

4. 18 电子规则

18 电子规则是经验规则，过渡金属价层达到 18 个电子时，配位化合物一般较稳定。这个规则亦称有效原子序数(EAN)规则。过渡金属与配体成键时倾向于 9 条价轨道(一条 s 轨道，3 条 p 轨道，5 条 d 轨道)达到全部充满电子状态。

18 电子规则在解释过渡金属羰基配位化合物的存在时较为成功。例如：

$[Fe(CO)_5]$　Fe 的价层电子构型为 $3d^64s^2$，价层有 8 个电子，5 个 CO 参与配位，共提供 10 个电子，满足 18 电子规则。

$[Ni(CO)_4]$ Ni 的价层电子构型为 $3d^8 4s^2$，价层有 10 个电子，4 个 CO 参与配位，共提供 8 个电子，也满足 18 电子规则。

$[Fe(CO)_5]$和$[Ni(CO)_4]$都属于稳定的羰基配位化合物。

$[Co_2(CO)_8]$和$[Os_2(CO)_9]$等符合 18 电子规则的配位化合物都较稳定，在本书下册的元素化学部分将具体介绍。符合 18 电子规则的$[HMn(CO)_5]$和$[Mn_2(CO)_{10}]$都已经被合成出来。而$[Mn(CO)_5]$和$[Co(CO)_4]$不符合 18 电子规则，都不存在。

二茂铁$[Fe(C_5H_5)_2]$符合 18 电子规则，较稳定；而$[Ni(C_5H_5)_2]$和$[Co(C_5H_5)_2]$等不符合 18 电子规则，稳定性差，容易被氧化。

有些配位化合物不符合 18 电子规则，但也能稳定存在，如$[Ni(\eta\text{-}C_3H_5)_2]$和$[PdCl_2(NCph)_2]$（ph 为苯基）等。这说明 18 电子规则有很多例外。

11.5.2 中心与配体的关系

酸碱的软硬分类是在路易斯酸碱理论的基础上进行的。按照路易斯酸碱理论，在反应中接受电子对的物质为酸；在反应中给出电子对的物质为碱。

1. 酸碱的软硬分类

硬酸 路易斯酸中接受电子对的原子，若其电子云的变形性小，则这种酸称为硬酸。半径小、电荷高的阳离子一般属于硬酸。例如：

Na^+，Mg^{2+}	Ⅰ A，Ⅱ A 族阳离子
B^{3+}，Al^{3+}，Si^{4+}	Ⅲ A，Ⅳ A 族阳离子
Ti^{4+}，Cr^{3+}，Fe^{3+}，La^{3+}，Ce^{4+}	高电荷、小半径的阳离子
Mn^{2+}	d 轨道对称性高的阳离子

软酸 路易斯酸中接受电子对的原子，其电子云的变形性大，则这种酸称为软酸。半径大、电荷低的阳离子一般属于软酸。例如：

Cu^+，Ag^+，Cd^{2+}，Hg^{2+}，Hg_2^{2+}，Tl^+，Pt^{2+}等

交界酸 路易斯酸中接受电子对的原子，其变形性介于硬酸和软酸之间者属于交界酸。例如：

Cr^{2+}，Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Sn^{2+}，Pb^{2+}，Sb^{3+}，Bi^{3+}等

硬碱 路易斯碱中给出电子对的原子的电负性大，其电子云不易变形，不易失去电子，则这种碱称为硬碱。例如：

F^-，Cl^-，H_2O，OH^-，O^{2-}，SO_4^{2-}，NO_3^-，ClO_4^-，CH_3COO^-，NH_3等

软碱　路易斯碱中给出电子对的原子的电负性小，其电子云易变形，易失去电子，则这种碱称为软碱。例如：

$$I^-, S^{2-}, CN^-, SCN^-, CO, S_2O_3^{2-}, C_6H_6 \text{ 等}$$

交界碱　路易斯碱中给出电子对的原子，其变形性介于硬碱和软碱之间者属于交界碱。例如：

$$Br^-, SO_3^{2-}, N_2, NO_2^- \text{ 等}$$

2. 软硬酸碱结合原则

软硬酸碱结合的原则是：软亲软，硬亲硬；软和硬，不稳定。

软硬酸碱理论在解释某些配位化合物的稳定性及元素在自然界的存在状态等方面很成功。

例 11-16　解释下列配位单元的稳定性次序。

$$[HgI_4]^{2-} > [HgBr_4]^{2-} > [HgCl_4]^{2-} > [HgF_4]^{2-}$$

$$[AlF_6]^{3-} > [AlCl_6]^{3-} > [AlBr_6]^{3-} > [AlI_6]^{3-}$$

解： Hg^{2+} 为软酸，与软碱结合的产物更稳定。而从 I^- 至 F^- 半径依次减小，从软碱向硬碱过渡，故与 Hg^{2+} 结合成的配位单元的稳定性依次降低。

Al^{3+} 为硬酸，与硬碱结合的产物更稳定。从 F^- 至 I^- 半径依次增大，从硬碱向软碱过渡，故与 Al^{3+} 结合成的配位单元的稳定性依次降低。

例 11-17　向 AgF 溶液中依次加入盐酸、氨水等溶液，反应如下：

$$AgF \xrightarrow{Cl^-} AgCl \xrightarrow{NH_3} [Ag(NH_3)_2]^+ \xrightarrow{Br^-} AgBr \xrightarrow{S_2O_3^{2-}}$$

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \xrightarrow{I^-} AgI \xrightarrow{CN^-} [Ag(CN)_2]^- \xrightarrow{S^{2-}} Ag_2S$$

请说明原因。

解： Ag^+ 为软酸，与软碱结合更稳定。几种路易斯碱的软硬性质如下：

$$\begin{array}{cccccccc} F^- & Cl^- & NH_3 & Br^- & S_2O_3^{2-} & I^- & CN^- & S^{2-} \end{array}$$
$$\text{硬} \xrightarrow{\hspace{8cm}} \text{软}$$

因而各种生成物稳定性由低到高顺序为

$$AgF < AgCl < AgBr < AgI < Ag_2S$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ < [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} < [Ag(CN)_2]^-$$

所以在一定的实验条件下可以发生上述一系列的反应。

11.6 配位化合物的反应

11.6.1 配位化合物的反应类型

配位化合物的反应,实质是配位单元参与的反应。本节主要介绍中心的氧化数发生变化的氧化还原反应、插入反应和配体取代反应。

1. 氧化还原反应

氧化剂或还原剂与配位单元的中心之间发生电子转移,使配位单元的中心氧化数发生变化。这类反应称为配位化合物的氧化还原反应。例如:

$$[PtCl_4]^{2-} + Cl_2 = [PtCl_6]^{2-}$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + Cr^{2+} = [Fe(CN)_6]^{4-} + Cr^{3+}$$

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2 = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^-$$

$$2[Co(NH_3)_6]^{2+} + H_2O_2 = 2[Co(NH_3)_6]^{3+} + 2OH^-$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Ru(NH_3)_6]^{2+} = [Co(NH_3)_6]^{2+} + [Ru(NH_3)_6]^{3+}$$

2. 插入反应

配位单元的中心与某个配体之间插入另一个配体,插入的配体可以是外来的配体,也可以是中心周围已有的配体。

$$[(CH_3)Mn(CO)_5] + CO = \left[H_3C—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—Mn(CO)_5\right]$$

$$[(CH_3)Mn(CO)_5] = \left[H_3C—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—Mn(CO)_4\right]$$

在上面两个反应中,中心 Mn 与配体 CH_3 之间插入 CO 后,中心 Mn 的氧化数发生了变化。

3. 配体取代反应

配位化合物的配体取代反应,实质是配位单元中配体被取代。

(1) 溶液中的取代反应

在溶液中,配位单元的全部配体均被其他反应物取代,如:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(\text{绿色}) + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+}(\text{蓝色}) + 6H_2O$$

$$[CuCl_4]^{2-}(\text{黄色}) + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}(\text{深蓝色}) + 4Cl^-$$

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}(\text{粉红色}) + 4Cl^- \longrightarrow [CoCl_4]^{2-}(\text{蓝色}) + 6H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+}(\text{绿色}) + 6CN^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(\text{黄色}) + 6H_2O$$

在溶液中,配位单元只有部分配体被其他反应物取代,如:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+}(\text{紫色}) + 2Cl^- \longrightarrow [Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}(\text{绿色}) + 2H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(\text{淡紫色}) + Cl^- \longrightarrow [Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}(\text{黄色}) + H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}(\text{黄色}) + PO_4^{3-} \longrightarrow [Fe(H_2O)_5(PO_4)](\text{无色}) + Cl^-$$

$$[Fe(H_2O)_5(PO_4)](\text{无色}) + SCN^- \longrightarrow [Fe(H_2O)_5(SCN)]^{2+}(\text{红色}) + PO_4^{3-}$$

$$[Fe(H_2O)_5(SCN)]^{2+}(\text{红色}) + F^- \longrightarrow [Fe(H_2O)_5F]^{2+}(\text{无色}) + SCN^-$$

(2) 固相取代反应

有些固态配位化合物受热后有部分配体或全部配体被外界阴离子取代,如:

$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3(s) \xrightarrow{\triangle} [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2(s) + H_2O(g)$$

$$[Cr(en)_3]Cl_3(s) \xrightarrow{\triangle} cis\text{-}[Cr(en)_2Cl_2]Cl(s) + en(g)$$

$$[Cr(en)_3](SCN)_3(s) \xrightarrow{\triangle} trans\text{-}[Cr(en)_2(NCS)_2]SCN(s) + en(g)$$

$$2[Co(H_2O)_6]Cl_2(s) \xrightarrow{\triangle} Co[CoCl_4](s) + 12H_2O(g)$$

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$显浅红色(稀溶液近无色),$[CoCl_4]^{2-}$显蓝色,故$[Co(H_2O)_6]Cl_2$可作密写墨水。

11.6.2 配体取代反应的活性

若配位单元发生配体取代反应生成更稳定的配位单元(热力学因素),则取代反应进行得比较彻底;若配位单元有较高的反应活性(动力学因素),即反应的活化能低,则取代反应速率很快。

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

$$[Ag(NH_3)_2]^{+} + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 2NH_3$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 4CN^- \longrightarrow [Ni(CN)_4]^{2-} + 6NH_3$$

以上几个配体取代反应进行得既快又彻底。

有的配体取代反应按热力学判断可自发进行，但反应速率很慢。反应速率慢的原因是活化能高，动力学上配位单元是惰性的，如：

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H^+ + 6H_2O \xlongequal{} [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$在热力学上对强酸是不稳定的，但在动力学上是惰性的。实验结果表明，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$在 6 mol · dm^{-3}盐酸中可以稳定数日。

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$在动力学上惰性还体现在常温下与强碱不反应，需要加热煮沸才能够发生反应：

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 3OH^- \xlongequal{\triangle} Co(OH)_3\downarrow + 6NH_3\uparrow$$

热力学上，$[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$不如$[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$稳定，但前者生成速率快，而后缓慢转化为后者。

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + NO_2^- \xlongequal{} [Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+} + Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+} \xlongequal{} [Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$$

11.6.3 反位效应

平面四边形配位单元的配体取代反应，被取代的配体受其反位配体配位能力的影响，一般称为“反位效应”。实验结果表明，在平面四边形配合物的取代反应中，按配体对促进其反位配体被取代的能力排序如下，这就是反位效应序列。

$$H_2O, NH_3 < Cl^-, Br^- < -SCN^-, NO_2^- < PR_3 < CN^-, CO$$

反位效应对于设计合成特殊的几何异构体非常有用，例如合成顺铂就是用NH_3处理$[PtCl_4]^{2-}$完成的。因为 Cl^-比 NH_3反位效应强，已被取代一个 NH_3后生成的配位单元$[Pt(NH_3)Cl_3]^-$再被 NH_3取代时，第二个 NH_3难以取代已有 NH_3对位的 Cl^-，而容易取代 Cl^-对位的另一个 Cl^-，于是得到顺铂，如图 11-15 所示。

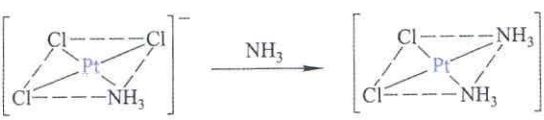


图 11-15 反位效应在顺铂合成中的应用

有关反位效应的机理，已超出本课程的要求，在此不进行探讨。

配位化合物种类繁多，应用十分广泛，研究配位化合物，既具有重要的理论

意义，又具有实际应用价值。配位化学是许多交叉学科和新兴学科的基础，像有机金属化学、过渡金属原子簇化学、生物无机化学等，均与配位化学有着千丝万缕的联系。

拓展学习资源

资源内容	二维码
▶ 科学家简介——维尔纳 ▶ 配位化学发展简介 ▶ 配位化合物几何异构体的鉴别方法 ▶ 电中性原理——解释配位化合物中反馈 π 键的形成 ▶ 配位化合物的晶体场理论的建立模型 ▶ 配位聚合物简介 ▶ 本章小结	扫一扫查看资源内容
▶ 视频——硫酸铜溶液加适量氨水生成碱式硫酸铜沉淀及硫酸四氨合铜（Ⅱ）溶液的反应	
▶ 视频——铁（Ⅲ）配合物的稳定性	

总结与思考题

11-1　什么是配位化合物、配位单元、内界、外界、中心、配体、配阳离子、配阴离子、配分子、双基配体、多基配体、螯合物、内盐、配位原子、配位数？试举例说明。

11-2　试举例说明配位化合物的命名原则。

11-3　配位化合物的结构异构可以分成哪几种？试举例说明。

11-4　配位化合物的立体异构可以分成哪几种？试举例说明。

11-5　试叙述配位化合物价键理论的主要内容。

11-6　用杂化轨道理论讨论配位化合物的构型与讨论简单共价分子或离子的构型时有什么不同之处？

11-7　什么是配位化合物的晶体场稳定化能，如何求算？

11-8　举例说明 d-d 跃迁显色机理和电荷迁移显色机理。

11-9　举例说明姜-泰勒效应。

11-10　什么是配位化合物的逐级稳定常数、累积稳定常数？如何正确理解它们与 $K^{\ominus}_{稳}$ 的关系？

11-11　讨论配位解离平衡与酸碱解离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡之间的关系。

11-12　讨论影响配位化合物稳定性的因素。

11-13　配位化合物的反应类型主要有哪几种？试各举一例说明之。

习题

11-1　给出下列配位化合物的化学式并命名。

题号	内界		外界	
	中心	相连配体/数目	离子	结晶水数目
(1)	Co^{3+}	NO_2^-/6	K^+	0
(2)	Pt^{4+}	NH_3/2, OH^-/2, Cl^-/2	—	0
(3)	Cr^{3+}	H_2O/5, Cl^-/1	Cl^-	1
(4)	Ni^{2+}	en/3	Cl^-	0
(5)	Cu^{2+}	NH_3/4	—	0
	Pt^{2+}	Cl^-/4		
(6)	Fe^{3+}	$C_2O_4^{2-}$/3	K^+	3
(7)	Pt^{2+}	py/4	—	0
	Pt^{2+}	Cl^-/4		
(8)	Cr^{2+}	CO/3, NO/2	—	0
(9)	Co^{3+}	NH_3/5, ONO^-/1	Cl^-	0
(10)	Pt^{2+}	NH_3/2(对位), Cl^-/2	—	0

11-2　根据下列配位化合物的名称写出其化学式。

(1) 氯化二异硫氰酸根·四氨合铬(Ⅲ)；　(2) 三氯·氨合铂(Ⅱ)酸钾；

(3) 氯·水·草酸根·乙二胺合铬(Ⅲ)；　(4) 四氯·二氨合铂(Ⅳ)；

(5) 二氯化二氨·二(乙二胺)合镍(Ⅱ)；　(6) 硫酸硝基·五氨合钴(Ⅲ)。

11-3　指出下列配位化合物中配位单元的空间结构，并画出可能存在的几何异构体。

(1) $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$；　(2) $[Co(NH_3)_2(en)_2]Cl_3$；

(3) $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$；　(4) $[PtCl_2(OH)_2(NH_3)_2]$；

(5) $[Co(NH_3)(en)Cl_3]$；　(6) $[PtBrCl(NH_3)_2]$；

(7) $K_3[Ni(CN)_5]$。

11-4　画出下列配位化合物中配位单元可能存在的旋光异构体。

(1) $[Ni(en)_3]SO_4$；　(2) $[Co(NH_3)_2(en)_2]Cl_3$；

(3) $[PtCl_2(OH)_2(NH_3)_2]$；　(4) $[CoCl_2(NH_3)_2(en)]Cl$；

(5) $K[CoCl_2(H_2NCH_2COO)_2]$。

11-5　有化学式为 $Co(NH_3)_4BrCO_3$ 的配位化合物，画出其可能的全部异构体。

11-6　指出下列配位化合物哪些属于内轨型？哪些是外轨型？

(1) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$；　(2) $K_3[Cr(CN)_6]$；

(3) $Cs_2[CoCl_4]$；　(4) $K_2[Ni(CN)_4]$；

(5) $K_4[Mn(CN)_6]$；　(6) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$；

(7) $[Fe(CO)_5]$；　(8) $K_3[Fe(CN)_6]$。

11-7　计算下列配位化合物的磁矩。

(1) $[Co(NH_3)_6]Cl_2$；　(2) $K[FeCl_3(H_2O)_3]$；

(3) $K_4[Co(CN)_6]$；　(4) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$；

(5) $Na[Co(CO)_4]$；　(6) $[Ni(NH_3)_6]SO_4$。

11-8　已知下列配位化合物的磁矩，根据配位化合物价键理论给出中心轨道的杂化方式、中心 d 电子的排布、配位单元的几何构型。

(1) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$　$\mu=3.9\ \mu_B$；　(2) $[Pt(CN)_4]^{2-}$　$\mu=0\ \mu_B$；

(3) $[Mn(SCN)_6]^{4-}$　$\mu=6.1\ \mu_B$；　(4) $[Co(NO_2)_6]^{4-}$　$\mu=1.8\ \mu_B$。

11-9　研究发现棕色配位化合物 $[Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$ 显顺磁性，并测得其磁矩为 $3.8\ \mu_B$。

(1) 试给出中心离子 d 电子的排布及轨道杂化方式；

(2) $[Fe(NO)(H_2O)_5]SO_4$ 中 N—O 键的键长与自由 NO 分子中键长相比，变长还是变短？试简述理由。

11-10　已知下列两个配位单元的分裂能和成对能：

	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
Δ/cm^{-1}	23 000	10 400
P/cm^{-1}	21 000	15 000

(1) 用价键理论及晶体场理论解释 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 是外轨型的、高自旋的，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 是内轨型的、低自旋的；

(2) 计算出两种配离子的晶体场稳定化能。

11-11　计算下列配位化合物的磁矩和晶体场稳定化能。

(1) $[CoF_6]^{3-}$；　(2) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$；

(3) $[Co(en)_3]^{2+}$；　(4) $[Fe(SCN)_6]^{3-}$；

(5) $[Co(SCN)_4]^{2-}$；　(6) $[Mn(CN)_6]^{4-}$。

11-12 通过计算判断下列化合物是否符合 EAN 规则。

(1) $K[PtCl_3(C_2H_4)]$；　　(2) $[Ru(C_5H_5)_2]$；

(3) $[Mo(CO)_6]$；　　(4) $K_4[Fe(CN)_6]$；

(5) $[V(CO)_6]$；　　(6) $[Mn_2(CO)_{10}]$。

11-13 解释下列过渡金属离子与弱配体形成的八面体配位单元的稳定性顺序。

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

11-14 比较下列各对配位单元的相对稳定性并说明原因。

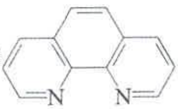
(1) $[Fe(SCN)_4]^-$，$[Co(SCN)_4]^{2-}$；　　(2) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$，$[Cu(NH_3)_4]^+$；

(3) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$，$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$；　　(4) $[Hg(CN)_4]^{2-}$，$[Zn(CN)_4]^{2-}$；

(5) $[Zn(CN)_4]^{2-}$，$[Ni(CN)_4]^{2-}$；　　(6) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$；

(7) $[Cu(CN)_2]^-$，$[Cu(NH_3)_2]^+$；　　(8) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$，$[Ni(en)_3]^{2+}$；

(9) $[Cu(en)_2]^{2+}$，$[Cu(H_2NCH_2CH_2COO)_2]$；(10) $[Ag(CN)_2]^-$，$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$。

11-15 Fe^{3+} 的配位化合物 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 比 Fe^{2+} 的配位化合物 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 稳定，但与邻二氮菲  (简写成 phen) 生成的配位化合物 $[Fe(phen)_3]^{3+}$ 不如 $[Fe(phen)_3]^{2+}$ 稳定。试解释其原因。

11-16 下列配位单元中哪些构型会发生畸变？哪些不会发生畸变？

(1) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$；　　(2) $[Fe(CN)_6]^{3-}$；

(3) $[Cu(en)_3]^{2+}$；　　(4) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$；

(5) $[Co(CN)_6]^{4-}$；　　(6) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$。

11-17 $[CoCl_4]^{2-}$ 和 $[NiCl_4]^{2-}$ 为四面体结构，而 $[CuCl_4]^{2-}$ 和 $[PtCl_4]^{2-}$ 却为正方形结构。试说明其原因。

11-18 向 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液依次加入饱和 $(NH_4)_2C_2O_4$ 溶液、少量 KSCN 溶液、少量盐酸、过量 NH_4F 溶液，溶液的颜色如何变化？

已知 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ 显黄绿色，其 $K^\ominus_{稳} = 1.6\times10^{20}$，$H_2C_2O_4$ 的 $K^\ominus_{a_1} = 5.4\times10^{-2}$；

$[Fe(SCN)_5]^{2-}$ 显红色，其 $K^\ominus_{稳} = 2.3\times10^6$，HSCN 为强酸；

$[FeF_5]^{2-}$ 显无色，其 $K^\ominus_{稳} = 1.9\times10^{15}$。

11-19 简要回答下列问题。

(1) 试解释在 $[Co(NCS)(NH_3)_5]^{2+}$ 中 NCS^- 用 N 原子配位，而在 $[Co(CN)_5(SCN)]^{3-}$ 中 SCN^- 用 S 原子配位。

(2) 为什么 $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ 为顺磁性的 ($\mu = 2.96\ \mu_B$)，而 $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ 为抗磁性的 ($\mu = 0\ \mu_B$)？

(3) $[Cr(en)_3](SCN)_3$ 受热生成反式 $[Cr(en)_2(SCN)_2](SCN)$，而 $[Cr(en)_3]Cl_3$ 受热生成顺式 $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$，试说明原因。

(4) 指出 $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$ 和 $[Co(ONO)(NH_3)_5]Cl_2$ 中哪个是黄色的、哪个是红色的，并说明原因。

11-20　人们在研究配位化合物的异构现象时，分离出如下 4 种组成的配位化合物，其中 NH_3 都在配位单元中。试写出各配位化合物的结构简式并命名，指出其几何异构体的数目。

(1) $CoCl_3 \cdot 6NH_3$；　(2) $CoCl_3 \cdot 5NH_3$；

(3) $CoCl_3 \cdot 4NH_3$；　(4) $CoCl_3 \cdot 3NH_3$。

11-21　向 $CoCl_2$ 和 NH_4Cl 混合溶液中加入氨水和活性炭，加入适量 H_2O_2 溶液作氧化剂，充分反应，加入少量浓盐酸析出橙黄色配位化合物晶体(A)。分析结果表明，(A)中只有一种配体。若反应体系中不加入活性炭，则会得到砖红色配位化合物晶体(B)。分析结果表明，(B)中配体氨的个数比(A)中减少了六分之一，但二者外界完全等同。在一定温度下将晶体(B)加热，得到紫红色晶体(C)。向相同浓度、相同体积的(B)和(C)溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液，生成的沉淀的质量比为 1.5 : 1。写出(A)、(B)、(C)的结构简式，简述推理过程。

11-22　设计方案由 Pt 制备反式 $[PtCl_2(NH_3)_2]$、顺式 $K[PtCl_3(NO_2)(NH_3)]$ 和反式 $K[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]$，并用反应方程式表示。

11-23　六配位单核配位化合物 $[M(NO_2)_2A_2]$ 的组成分析结果为 M：21.68%，N：31.04%，C：17.74%；未知的配体 A 中不含氧；已知的配体中的氮氧键不等长。

(1) 通过计算推导出配位化合物的化学式，并命名；

(2) 画出该配位化合物的结构及其几何异构体的结构。

11-24　某不活泼金属 M 在氯气中燃烧的产物溶于盐酸得黄色溶液，蒸发结晶后得到黄色晶体 Z，晶体 Z 中 M 的质量分数为 0.4783。取 0.100 mol 晶体 Z 溶于水后投入铜片，反应完全后称得固体质量增加了 10.17 g。试通过计算给出 Z 的化学式，并画出其核心部分的立体结构。

11-25　设 HgI_2 与 KI 溶液的反应按如下方程式进行：

$$HgI_2 + 2I^- \Longrightarrow [HgI_4]^{2-} \tag{1}$$

而 CdS 与 KI 溶液的反应按如下方程式进行：

$$CdS + 4I^- \Longrightarrow [CdI_4]^{2-} + S^{2-} \tag{2}$$

试计算反应(1)和(2)的平衡常数。

已知　$K_{sp}^{\ominus}(HgI_2) = 2.9 \times 10^{-29}$，　$K_{稳}^{\ominus}\{[HgI_4]^{2-}\} = 6.8 \times 10^{29}$；

$K_{sp}^{\ominus}(CdS) = 8.0 \times 10^{-27}$，　$K_{稳}^{\ominus}\{[CdI_4]^{2-}\} = 2.6 \times 10^{5}$。

11-26　溶液中 Ag^+ 与 $NH_3 \cdot H_2O$ 的初始浓度分别为 $0.10\ mol \cdot dm^{-3}$ 和 $1.0\ mol \cdot dm^{-3}$，已知 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的 $K_{稳}^{\ominus} = 1.1 \times 10^7$，试计算平衡时溶液中残留的 Ag^+ 的浓度。

11-27　已知 $Cu^{2+} + 2e^- \Longrightarrow Cu$ 的 $E^{\ominus} = 0.34\ V$，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的 $K_{稳}^{\ominus} = 2.1 \times 10^{13}$，试求电对 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu$ 的 $E^{\ominus}$ 值。

11-28　已知

$$Fe^{3+} + e^- \Longrightarrow Fe^{2+} \qquad E^{\ominus} = 0.77\ V$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \Longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \qquad E^{\ominus} = 0.36\ V$$

$$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} \qquad K_{稳}^{\ominus} = 1.0 \times 10^{42}$$

求反应 $Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$ 的 $K_{稳}^{\ominus}$。

11-29　求在 $100\ cm^3$ 浓度为 $10\ mol \cdot dm^{-3}$ 的氨水中能溶解多少克 AgCl 固体？已知 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的 $K_{稳}^{\ominus} = 1.1 \times 10^7$，AgCl 的 $K_{sp}^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-10}$。

11-30　将 0.50 dm^3 0.20 $mol\cdot dm^{-3}$ $AgNO_3$ 溶液和 0.50 dm^3 6.0 $mol\cdot dm^{-3}$ NH_3 溶液混合后，加入 1.19 g KBr 固体，通过计算说明是否有沉淀生成。已知 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的 $K^{\ominus}_{稳}=1.1\times10^7$，AgBr 的 $K^{\ominus}_{sp}=5.4\times10^{-13}$。

11-31　一原电池构成如下：

电极 A：铜片插入 2.0 $mol\cdot dm^{-3}$ $CuSO_4$ 和 10 $mol\cdot dm^{-3}$ 氨水的等体积混合溶液；

电极 B：铜片插入 1.0 $mol\cdot dm^{-3}$ $CuSO_4$ 溶液。

测得该电池的电动势 $E=0.39$ V，试求 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的稳定常数。

第 11 章习题参考答案

附录

目　录

附录 1　常用物理化学常数 …… 420
附录 2　常用换算关系 …… 421
附录 3　国际相对原子质量表(2019 年) …… 422
附录 4　一些单质和化合物的热力学数据(298.15 K,100 kPa) …… 426
附录 5　一些物质的标准摩尔燃烧热(298.15 K,100 kPa) …… 448
附录 6　元素的原子半径 r …… 450
附录 7　元素的第一电离能 I_1 …… 451
附录 8　元素的第一电子亲和能 E_1 …… 452
附录 9　元素的电负性 χ …… 453
附录 10　离子半径 r …… 454
附录 11　一些弱酸和弱碱的解离平衡常数 …… 457
附录 12　常见难溶电解质的溶度积常数 …… 460
附录 13　标准电极电势(298.15 K) …… 469
附录 14　一些配位化合物的累积稳定常数 …… 480

附　录

附录 1　常用物理化学常数

常数	符号和数值
阿伏加德罗常数	$N_A = 6.022\,136\,7(36) \times 10^{23}\ mol^{-1}$
电子电荷量	$e = 1.602\,177\,33(49) \times 10^{-19}\ C$
电子静止质量	$m_e = 9.109\,389\,7(54) \times 10^{-31}\ kg$
法拉第常数	$F = 96\,485.309(29)\ C \cdot mol^{-1}$
普朗克常量	$h = 6.626\,075\,5(40) \times 10^{-34}\ J \cdot s$
玻耳兹曼常量	$k = 1.380\,658(12) \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$
摩尔气体常数	$R = 8.314\,510(70)\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
玻尔磁子	$\mu_B = 9.274\,015\,4(31) \times 10^{-24}\ J \cdot T^{-1}$
里德伯常量	$R_\infty = 1.097\,373\,153\,4(13) \times 10^{7}\ m^{-1}$
标准大气压强	$atm = 101.325\ kPa$
真空中的光速	$c_0 = 299\,792\,458\ m \cdot s^{-1}$
原子的质量单位	$u = 1.660\,540\,2(10) \times 10^{-27}\ kg$

注：本表数据摘自 James G Speight. Lange's Handbook of Chemistry. 16th ed. New York：McGraw-Hill Companies Inc，2005：Table 4.3.

附录 2 常用换算关系

物理量	换算关系
长度	1 Å = 1×10^{-10} m = 100 pm = 0.1 nm 1 in = 2.54 cm
能量	1 cal = 4.184 J 1 eV = 1.602×10^{-19} J
温度	$t_F/^\circ F = \frac{9}{5}t/^\circ C + 32$ $T/K = t/^\circ C + 273.15$
压力	1 Pa = 1 N·m^{-2} 1 atm = 760 mmHg = 101.325 kPa 1 mmHg = 1 torr = 133.3 Pa 1 bar = 10^5 Pa
质量	1 lb = 0.454 kg 1 oz = 28.3 g
电荷量	1 esu = 3.335×10^{-10} C
偶极矩	1 D(debye) = $3.335\,64\times10^{-30}$ C·m
其他	1 cm^{-1}相当于 1.986×10^{-23} J = 0.124 meV 1 eV 相当于 96.485 kJ·mol^{-1}, 8 065.5 cm^{-1} R = 1.986 cal·mol^{-1}·K^{-1} = 0.082 06 dm^3·atm·mol^{-1}·K^{-1} = 8.314 J·mol^{-1}·K^{-1} = 8.314 kPa·dm^3·mol^{-1}·K^{-1}

附录 3 国际相对原子质量表(2019 年)

原子序数	中文名称	英文名称	符号	相对原子质量
1	氢	Hydrogen	H	1.008
2	氦	Helium	He	4.002602(2)
3	锂	Lithium	Li	6.94
4	铍	Beryllium	Be	9.0121831(5)
5	硼	Boron	B	10.81
6	碳	Carbon	C	12.011
7	氮	Nitrogen	N	14.007
8	氧	Oxygen	O	15.999
9	氟	Fluorine	F	18.998403163(6)
10	氖	Neon	Ne	20.1797(6)
11	钠	Sodium	Na	22.98976928(2)
12	镁	Magnesium	Mg	24.305
13	铝	Aluminum	Al	26.9815384(3)
14	硅	Silicon	Si	28.085
15	磷	Phosphorus	P	30.973761998(5)
16	硫	Sulfur	S	32.06
17	氯	Chlorine	Cl	35.45
18	氩	Argon	Ar	[39.792,39.963]
19	钾	Potassium	K	39.0983(1)
20	钙	Calcium	Ca	40.078(4)
21	钪	Scandium	Sc	44.955908(5)
22	钛	Titanium	Ti	47.867(1)
23	钒	Vanadium	V	50.9415(1)
24	铬	Chromium	Cr	51.9961(6)
25	锰	Manganese	Mn	54.938043(2)
26	铁	Iron	Fe	55.845(2)
27	钴	Cobalt	Co	58.933194(3)
28	镍	Nickel	Ni	58.6934(4)

续表

原子序数	中文名称	英文名称	符号	相对原子质量
29	铜	Copper	Cu	63.546(3)
30	锌	Zinc	Zn	65.38(2)
31	镓	Gallium	Ga	69.723(1)
32	锗	Germanium	Ge	72.630(8)
33	砷	Arsenic	As	74.921595(6)
34	硒	Selenium	Se	78.971(8)
35	溴	Bromine	Br	79.904
36	氪	Krypton	Kr	83.798(2)
37	铷	Rubidium	Rb	85.4678(3)
38	锶	Strontium	Sr	87.62(1)
39	钇	Yttrium	Y	88.90584(1)
40	锆	Zirconium	Zr	91.224(2)
41	铌	Niobium	Nb	92.90637(1)
42	钼	Molybdenum	Mo	95.95(1)
43	锝	Technetium	Tc	[97.907211]
44	钌	Ruthenium	Ru	101.07(2)
45	铑	Rhodium	Rh	102.90549(2)
46	钯	Palladium	Pd	106.42(1)
47	银	Silver	Ag	107.8682(2)
48	镉	Cadmium	Cd	112.414(4)
49	铟	Indium	In	114.818(1)
50	锡	Tin	Sn	118.710(7)
51	锑	Antimony	Sb	121.760(1)
52	碲	Tellurium	Te	127.60(3)
53	碘	Iodine	I	126.90447(3)
54	氙	Xenon	Xe	131.293(6)
55	铯	Cesium	Cs	132.90545196(6)
56	钡	Barium	Ba	137.327(7)
57	镧	Lanthanum	La	138.90547(7)
58	铈	Cerium	Ce	140.116(1)

续表

原子序数	中文名称	英文名称	符号	相对原子质量
59	镨	Praseodymium	Pr	140.90766(1)
60	钕	Neodymium	Nd	144.242(3)
61	钷	Promethium	Pm	[144.912756]
62	钐	Samarium	Sm	150.36(2)
63	铕	Europium	Eu	151.964(1)
64	钆	Gadolinium	Gd	157.25(3)
65	铽	Terbium	Tb	158.925354(8)
66	镝	Dysprosium	Dy	162.500(1)
67	钬	Holmium	Ho	164.930328(7)
68	铒	Erbium	Er	167.259(3)
69	铥	Thulium	Tm	168.934218(6)
70	镱	Ytterbium	Yb	173.045 (10)
71	镥	Lutetium	Lu	174.9668(1)
72	铪	Hafnium	Hf	178.486 (2)
73	钽	Tantalum	Ta	180.94788 (2)
74	钨	Tungsten	W	183.84(1)
75	铼	Rhenium	Re	186.207(1)
76	锇	Osmium	Os	190.23(3)
77	铱	Iridium	Ir	192.217(2)
78	铂	Platinum	Pt	195.084 (9)
79	金	Gold	Au	196.966570(4)
80	汞	Mercury	Hg	200.592(3)
81	铊	Thallium	Tl	204.38
82	铅	Lead	Pb	207.2(1)
83	铋	Bismuth	Bi	208.98040(1)
84	钋	Polonium	Po	[208.98243]
85	砹	Astatine	At	[209.98715]
86	氡	Radon	Rn	[222.017576]
87	钫	Francium	Fr	[223.019734]

续表

原子序数	中文名称	英文名称	符号	相对原子质量
88	镭	Radium	Ra	[226.025409]
89	锕	Actinium	Ac	[227.027751]
90	钍	Thorium	Th	232.0378054
91	镤	Protactinium	Pa	231.035883
92	铀	Uranium	U	238.050787
93	镎	Neptunium	Np	[237.048172]
94	钚	Plutonium	Pu	[244.064204]
95	镅	Americium	Am	[243.061380]
96	锔	Curium	Cm	[247.070353]
97	锫	Berkelium	Bk	[247.07031]
98	锎	Californium	Cf	[251.079587]
99	锿	Einsteinium	Es	[252.08298]
100	镄	Fermium	Fm	[257.09511]
101	钔	Mendelevium	Md	[258.09843]
102	锘	Nobelium	No	[259.10100]
103	铹	Lawrencium	Lr	[262.1096]
104	𬬻	Rutherfordium	Rf	[267.1218]
105	𬭊	Dubnium	Db	[270.131]
106	𬭳	Seaborgium	Sg	[269.1286]
107	𬭛	Bohrium	Bh	[270.1334]
108	𬭶	Hassium	Hs	[270.1343]
109	鿏	Meitnerium	Mt	[278.156]
110	𫟼	Darmstadtium	Ds	[281.165]
111	𬬭	Roentgenium	Rg	[281.167]
112	鿔	Copernicium	Cn	[285.177]
114	𫓧	Flerovium	Fl	[289.191]
116	𫟷	Livermorium	Lv	[293.205]

注：本表数据摘自 J R Rumble. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 101st ed. Boca Raton：CRC Press Inc，2020—2021：1-10～1-11.元素的中文名称是编者根据有关资料所加的。

附录 4 一些单质和化合物的热力学数据 (298.15 K，100 kPa)

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Ag	Silver	s	0.0		42.6
Ag	Silver	g	284.9	246.0	173.0
Ag_2	Disilver	g	410	358.8	257.1
Ag_2CO_3	Silver(Ⅰ) carbonate	s	−505.8	−436.8	167.4
Ag_2CrO_4	Silver(Ⅰ) chromate	s	−731.7	−641.8	217.6
Ag_2O	Silver(Ⅰ) oxide	s	−31.1	−11.2	121.3
Ag_2S	Silver(Ⅰ) sulfide	s	−32.6	−40.7	144
Ag_2SO_4	Silver(Ⅰ) sulfate	s	−715.9	−618.4	200.4
AgBr	Silver(Ⅰ) bromide	s	−100.4	−96.9	107.1
$AgBrO_3$	Silver(Ⅰ) bromate	s	−10.5	71.3	151.9
AgCl	Silver(Ⅰ) chloride	s	−127	−109.8	96.3
$AgClO_3$	Silver(Ⅰ) chlorate	s	−30.3	64.5	142
$AgClO_4$	Silver(Ⅰ) perchlorate	s	−31.1		
AgCN	Silver(Ⅰ) cyanide	s	146	156.9	107.2
AgF	Silver(Ⅰ) fluoride	s	−204.6		
AgI	Silver(Ⅰ) iodide	s	−61.8	−66.2	115.5
$AgIO_3$	Silver(Ⅰ) iodate	s	−171.1	−93.7	149.4
$AgNO_3$	Silver(Ⅰ) nitrate	s	−124.4	−33.4	140.9
Al	Aluminum	s	0		28.3
Al	Aluminum	g	330	289.4	164.6
Al_2	Dialuminum	g	485.9	433.3	233.2
Al_2Cl_6	Aluminum hexachloride	g	−1290.8	−1220.4	490
Al_2O_3	Aluminum oxide(α)	s	−1675.7	−1582.3	50.9
Al_2S_3	Aluminum sulfide	s	−724		116.9

续表

分子式	英文名称	状态	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
$AlCl_3$	Aluminum chloride	s	-704.2	-628.8	109.3
AlF_3	Aluminum fluoride	s	-1510.4	-1431.1	66.5
AlF_3	Aluminum fluoride	g	-1204.6	-1188.2	277.1
AlH_3	Aluminum hydride	s	-46		30
AlI_3	Aluminum iodide	s	-302.9		195.9
$AlPO_4$	Aluminum phosphate	s	-1733.8	-1617.9	90.8
Ar	Argon	g	0		154.8
As	Arsenic(gray)	s	0		35.1
As	Arsenic(gray)	g	302.5	261	174.2
As	Arsenic(yellow)	s	14.6		
As_2O_5	Arsenic(Ⅴ) oxide	s	-924.9	-782.3	105.4
As_2S_3	Arsenic(Ⅲ) sulfide	s	-169	-168.6	163.6
AsH_3	Arsine	g	66.4	68.9	222.8
Au	Gold	s	0		47.4
$AuCl_3$	Gold(Ⅲ) chloride	s	-117.6		
$B_{10}H_{14}$	Decaborane(14)	g	47.3	232.8	350.7
B_2H_6	Diborane	g	36.4	87.6	232.1
B_2O_3	Boron oxide	s	-1273.5	-1194.3	54
B_2O_3	Boron oxide	g	-843.8	-832	279.8
$B_3N_3H_6$	Borazine	l	-541	-392.7	199.6
B_4H_{10}	Tetraborane(10)	g	66.1	184.3	280.3
Ba	Barium	s	0		62.5
Ba	Barium	g	180	146	170.2
$Ba(NO_3)_2$	Barium nitrate	s	-988	-792.6	214
$Ba(OH)_2$	Barium hydroxide	s	-944.7		
$BaCl_2$	Barium chloride	s	-855	-806.7	123.7
$BaCO_3$	Barium carbonate	s	-1213	-1134.4	112.1
BaO	Barium oxide	s	-548	-520.3	72.1

续表

分子式	英文名称	状态	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
BaS	Barium sulfide	s	−460	−456	78.2
$BaSO_4$	Barium sulfate	s	−1473.2	−1362.2	132.2
BBr_3	Boron tribromide	l	−239.7	−238.5	229.7
BBr_3	Boron tribromide	g	−205.6	−232.5	324.2
BCl_3	Boron trichloride	l	−427.2	−387.4	206.3
BCl_3	Boron trichloride	g	−403.8	−388.7	290.1
Be	Beryllium	s	0		9.5
$Be(OH)_2$	Beryllium hydroxide(α)	s	−902.5	−815	45.5
$BeCl_2$	Beryllium chloride	s	−490.4	−445.6	75.8
$BeCO_3$	Beryllium carbonate	s	−1025		52
BeO	Beryllium oxide	s	−609.4	−580.1	13.8
BeS	Beryllium sulfide	s	−234.3		34
$BeSO_4$	Beryllium sulfate	s	−1205.2	−1093.8	77.9
BF_3	Boron trifluoride	g	−1136	−1119.4	254.4
BF_3NH_3	Aminetrifluoroboron	s	−1353.9		
Bi	Bismuth	s	0		56.7
$Bi(OH)_3$	Bismuth hydroxide	s	−711.3		
$Bi_2(SO_4)_3$	Bismuth sulfate	s	−2544.3		
Bi_2O_3	Bismuth oxide	s	−573.9	−493.7	151.5
Bi_2S_3	Bismuth sulfide	s	−143.1	−140.6	200.4
$BiCl_3$	Bismuth trichloride	s	−379.1	−315	177
$BiCl_3$	Bismuth trichloride	g	−265.7	−256	358.9
BN	Boron nitride	s	−254.4	−228.4	14.8
Br_2	Bromine	l	0		152.2
Br_2	Bromine	g	30.9	3.1	245.5
C	Carbon(graphite)	s	0		5.7
C	Carbon(graphite)	g	716.7	671.3	158.1
C	Carbon(diamond)	s	1.9	2.9	2.4

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
CBr_4	Tetrabromomethane	s	29.4	47.7	212.5
CBr_4	Tetrabromomethane	g	83.9	67	358.1
$COCl_2$	Carbonyl chloride	g	-219.1	-204.9	283.5
CCl_4	Tetrachloromethane	l	-128.2		
CCl_4	Tetrachloromethane	g	-95.7		
CF_4	Tetrafluoromethane	g	-933.6		261.6
$(CN)_2$	Cyanogen	l	285.9		
$(CN)_2$	Cyanogen	g	306.7		241.9
CO	Carbon monoxide	g	-110.5	-137.2	197.7
CO_2	Carbon dioxide	g	-393.5	-394.4	213.8
Ca	Calcium	s	0		41.6
$Ca(NO_3)_2$	Calcium nitrate	s	-938.2	-742.8	193.2
$Ca(OH)_2$	Calcium hydroxide	s	-985.2	-897.5	83.4
$Ca_3(PO_4)_2$	Calcium phosphate	s	-4120.8	-3884.7	236
$CaBr_2$	Calcium bromide	s	-628.8	-663.6	130
CaC_2	Calcium carbide	s	-59.8	-64.9	70
CaC_2O_4	Calcium oxalate	s	-1360.6		
$CaCl_2$	Calcium chloride	s	-795.4	-748.8	108.4
$CaCO_3$	Calcium carbonate(calcite)	s	-1207.6	-1129.1	91.7
$CaCO_3$	Calcium carbonate(aragonite)	s	-1207.8	-1128.2	88
CaH_2	Calcium hydride	s	-181.5	-142.5	41.4
CaO	Calcium oxide	s	-634.9	-603.3	38.1
Cd	Cadmium	s	0		51.8
$CdCl_2$	Cadmium chloride	s	-391.5	-343.9	115.3
$CdCO_3$	Cadmium carbonate	s	-750.6	-669.4	92.5
CdO	Cadmium oxide	s	-258.4	-228.7	54.8
CdS	Cadmium sulfide	s	-161.9	-156.5	64.9
$CdSO_4$	Cadlnium sulfate	s	-933.3	-822.7	123

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Ce	Cerium	s	0		72
Ce_2O_3	Cerium(Ⅲ) oxide	s	-1796.2	-1706.2	150.6
CeO_2	Cerium(Ⅳ) oxide	s	-1088.7	-1024.6	62.3
Cl	Chlorine(atomic)	g	121.3	105.3	165.2
Cl_2	Chlorine	g	0		223.1
ClO_2	Chlorine dioxide	g	102.5	120.5	256.8
ClO_2	Chlorine superoxide(ClOO)	g	89.1	105	263.7
$Co(NO_3)_2$	Cobalt(Ⅱ) nitrate	s	-420.5		
$Co(OH)_2$	Cobalt(Ⅱ) hydroxide	s	-539.7	-454.3	79
Co_2S_3	Cobalt(Ⅲ) sulfide	s	-147.3		
$CoCl_2$	Cobalt(Ⅱ) chloride	s	-312.5	-269.8	109.2
$CoCO_3$	Cobalt(Ⅱ) carbonate	s	-713		
CoO	Cobalt(Ⅱ) oxide	s	-237.9	-214.2	53
CoS	Cobalt(Ⅱ) sulfide	s	-82.8		
$CoSO_4$	Cobalt(Ⅱ) sulfate	s	-888.3	-782.3	118
Cr	Chromium	s	0		23.8
$CrCl_2O_2$	Chromium(Ⅵ) dichloride dioxide	l	-579.5	-510.8	221.8
$CrCl_2O_2$	Chromium(Ⅵ) dichloride dioxide	g	-538.1	-501.6	329.8
Cr_2O_3	Chromium(Ⅲ) oxide	s	-1139.7	-1058.1	81.2
CrO_3	Chromium(Ⅵ) oxide	g	-292.9		266.2
Cs	Cesium	s	0		85.2
CS	Carbon monosufide	g	280.3	228.8	210.6
CS_2	Carbon disulfide	l	89	64.6	151.3
CS_2	Carbon disulfide	g	116.7	67.1	237.8
Cs_2CO_3	Cesium carbonate	s	-1139.7	-1054.3	204.5
Cs_2O	Cesium oxide	s	-345.8	-308.1	146.9
Cs_2SO_4	Cesium sulfate	s	-1443	-1323.6	211.9
$CsClO_4$	Cesium perchlorate	s	-443.1	-314.3	175.1

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
CsH	Cesium hydride	s	-54.2		
$CsNO_3$	Cesium nitrate	s	-506	-406.5	155.2
CsO_2	Cesium superoxide	s	-286.2		
CsOH	Cesium hydroxide	s	-416.2	-371.8	104.2
CsOH	Cesium hydroxide	g	-256	-256.5	254.8
Cu	Copper	s	0		33.2
$Cu(NO_3)_2$	Copper(Ⅱ) nitrate	s	-302.9		
$Cu(OH)_2$	Copper(Ⅱ) hydroxide	s	-449.8		
Cu_2O	Copper(Ⅰ) oxide	s	-168.6	-146	93.1
CuBr	Copper(Ⅰ) bromide	s	-104.6	-100.8	96.1
$CuBr_2$	Copper(Ⅱ) bromide	s	-141.8		
CuCl	Copper(Ⅰ) chloride	s	-137.2	-119.9	86.2
$CuCl_2$	Copper(Ⅱ) chloride	s	-220.1	-175.7	108.1
CuCN	Copper(Ⅰ) cyanide	s	96.2	111.3	84.5
CuI	Copper(Ⅰ) iodide	s	-67.8	-69.5	96.7
CuO	Copper(Ⅱ) oxide	s	-157.3	-129.7	42.6
CuS	Copper(Ⅱ) sulfide	s	-53.1	-53.6	66.5
$CuSO_4$	Copper(Ⅱ) sulfate	s	-771.4	-662.2	109.2
$CuWO_4$	Copper(Ⅱ) tungstate	s	-1105		
Eu	Europium	s	0		77.8
Eu	Europium	g	175.3	142.2	188.8
F_2	Fluorine	g	0		202.8
Fe	Iron	s	0		27.3
Fe_2O_3	Iron(Ⅲ) oxide	s	-824.2	-742.2	87.4
Fe_3O_4	Iron(Ⅱ,Ⅲ) oxide	s	-1118.4	-1015.4	146.4
$FeCl_2$	Iron(Ⅱ) chloride	s	-341.8	-302.3	118
$FeCl_3$	Iron(Ⅲ) chloride	s	-399.5	-334	142.3
$FeCO_3$	Iron(Ⅱ) carbonate	s	-740.6	-666.7	92.9

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / kJ·mol⁻¹	$\Delta_f G_m^\ominus$ / kJ·mol⁻¹	$S_m^\ominus$ / J·mol⁻¹·K⁻¹
$FeCr_2O_4$	Chromium iron oxide	s	-1444.7	-1343.8	146
FeO	Iron(Ⅱ) oxide	s	-272		
FeS	Iron(Ⅱ) sulfide	s	-100	-100.4	60.3
FeS_2	Iron disulfide	s	-178.2	-166.9	52.9
$FeSO_4$	Iron(Ⅱ) sulfate	s	-928.4	-820.8	107.5
Ga	Gallium	s	0	0	40.8
$Ga(OH)_3$	Gallium(Ⅲ) hydroxide	s	-964.4	-831.3	100
Ga_2O_3	Gallium(Ⅲ) oxide	s	-1089.1	-998.3	85
$GaAs$	Gallium arsenide	s	-71	-67.8	64.2
$GaCl_3$	Gallium(Ⅲ) chloride	s	-524.7	-454.8	142
GaF_3	Gallium(Ⅲ) fluoride	s	-1163	-1085.3	84
GaN	Gallium nitride	s	-110.5		
$GaSb$	Gallium antimonide	s	-41.8	-38.9	76.1
Ge	Germanium	s	0		31.1
GeH_4	Germane	g	90.8	113.4	217.1
GeI_4	Germanium(Ⅳ) iodide	s	-141.8	-144.3	271.1
GeI_4	Germanium(Ⅳ) iodide	g	-56.9	-106.3	428.9
GeO_2	Germanium(Ⅳ) oxide	s	-580	-521.4	39.7
H_2	Hydrogen	g	0		130.7
H_2O	Water	l	-285.8	-237.1	70
H_2O	Water	g	-241.8	-228.6	188.8
H_2O_2	Hydrogen peroxide	l	-187.8	-120.4	109.6
H_2S	Hydrogen sulfide	g	-20.6	-33.4	205.8
H_2Se	Hydrogen selenide	g	29.7	15.9	219
H_2SeO_4	Selenic acid	s	-530.1		
H_2SiO_3	Metasilicic acid	s	-1188.7	-1092.4	134
H_2SO_4	Sulfuric acid	l	-814	-690	156.9
H_2Te	Hydrogen telluride	g	99.6		

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
H_3AsO_4	Arsenic acid	s	-906.3		
H_3BO_3	Boric acid	s	-1094.3	-968.9	90
H_3PO_2	Phosphinic acid	s	-604.6		
H_3PO_2	Phosphinic acid	l	-595.4		
H_3PO_3	Phosphonic acid	s	-964.4		
H_3PO_4	Phosphoric acid	s	-1284.4	-1124.3	110.5
H_3PO_4	Phosphoric acid	l	-1271.7	-1123.6	150.8
H_3Sb	Stibine	g	145.1	147.8	232.8
$H_4P_2O_7$	Diphosphoric acid	s	-2241		
$H_4P_2O_7$	Diphosphoric acid	l	-2231.7		
H_4SiO_4	Orthosilicic acid	s	-1481.1	-1332.9	192
HBr	Hydrogen bromide	g	-36.3	-53.4	198.7
HCl	Hydrogen chloride	g	-92.3	-95.3	186.9
HClO	Hypochlorous acid	g	-78.7	-66.1	236.7
HCHO	Formaldehyde	g	-108.6	-102.5	218.8
$HClO_4$	Perchloric acid	l	-40.6		
HCN	Hydrogen cyanide	l	108.9	125	112.8
HCN	Hydrogen cyanide	g	135.1	124.7	201.8
HCOOH	Formic acid	l	-425	-361.4	129
He	Helium	g	0		126.2
HF	Hydrogen fluoride	l	-299.8		
HF	Hydrogen fluoride	g	-273.3	-275.4	173.8
Hg	Mercury	l	0		75.9
Hg	Mercury	g	61.4	31.8	175
Hg_2	Dimercury	g	108.8	68.2	288.1
Hg_2Br_2	Mercury(Ⅰ) bromide	s	-206.9	-181.1	218
Hg_2Cl_2	Mercury(Ⅰ) chloride	s	-265.4	-210.7	191.6
Hg_2CO_3	Mercury(Ⅰ) carbonate	s	-553.5	-468.1	180

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Hg_2I_2	Mercury(Ⅰ) iodide	g	-121.3	-111	233.5
Hg_2SO_4	Mercury(Ⅰ) sulfate	s	-743.1	-625.8	200.7
$HgBr_2$	Mercury(Ⅱ) bromide	s	-170.7	-153.1	172
$HgCl_2$	Mercury(Ⅱ) chloride	s	-224.3	-178.6	146
HgI_2	Mercury(Ⅱ) iodide	s	-105.4	-101.7	180
HgO	Mercury(Ⅱ) oxide	s	-90.8	-58.5	70.3
HgS	Mercury(Ⅱ) sulfide	s	-58.2	-50.6	82.4
$HgSO_4$	Mercury(Ⅱ) sulfate	s	-707.5		
HI	Hydrogen iodide	g	26.5	1.7	206.6
HIO_3	Iodic acid	l	-230.1		
HN_3	Hydrazoic acid	g	294.1	328.1	239
HN_3	Hydrazoic acid	l	264	327.3	140.6
HNCO	Isocyanic acid	g			238
HNO_2	Nitrous acid	g	-79.5	-46	254.1
HNO_3	Nitric acid	l	-174.1	-80.7	155.6
HNO_3	Nitric acid	g	-133.9	-73.5	266.9
$HReO_4$	Perrhenic acid	s	-762.3	-656.4	158.2
HSCN	Isothiocyanic acid	g	127.6	113	247.8
I_2	Iodine	s	0		116.1
I_2	Iodine	g	62.4	19.3	260.7
IF	Iodine fluoride	g	-95.7	-118.5	236.2
IF_5	Iodine pentafluoride	l	-864.8		
IF_5	Iodine pentafluoride	g	-822.5	-751.7	327.7
In	Indium	s	0		57.8
In_2O_3	Indium(Ⅲ) oxide	s	-925.8	-830.7	104.2
InAs	Indium arsenide	s	-58.6	-53.6	75.7
InI_3	Indium(Ⅲ) iodide	s	-238		
InI_3	Indium(Ⅲ) iodide	g	-120.5		

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
InP	Indium phosphide	s	-88.7	-77	59.8
InSb	Indium antimonide	s	-30.5	-25.5	86.2
Ir	Iridium	s	0		35.5
IrF_6	Iridium(Ⅵ) fiuoride	s	-579.7	-461.6	247.7
IrF_6	Iridium(Ⅵ) fiuoride	g	-544	-460	357.8
K	Potassium	s	0		64.7
$K_2C_2O_4$	Potassium oxalate	s	-1346		
K_2CO_3	Potassium carbonate	s	-1151	-1063.5	155.5
K_2O	Potassium oxide	s	-361.5		
K_2O_2	Potassium peroxide	s	-494.1	-425.1	102.1
K_2S	Potassium sulfide	s	-380.7	-364	105
$K_2[SiF_6]$	Potassium hexafluorosilicate	s	-2956	-2798.6	226
K_2SO_4	Potassium sulfate	s	-1437.8	-1321.4	175.6
K_3PO_4	Potassium phosphate	s	-1950.2		
KBH_4	Potassium borohydride	s	-227.4	-160.3	106.3
$KBrO_3$	Potassium bromate	s	-360.2	-271.2	149.2
$KBrO_4$	Potassium perbromate	s	-287.9	-174.4	170.1
KCl	Potassium chloride	s	-436.5	-408.5	82.6
$KClO_3$	Potassium chlorate	s	-397.7	-296.3	143.1
$KClO_4$	Potassium perchlorate	s	-432.8	-303.1	151
KCN	Potassium cyanide	s	-113	-101.9	128.5
KH	Potassium hydride	s	-57.7		
KH_2PO_4	Potassium dihydrogen phosphate	s	-1568.3	-1415.9	134.9
$KHCO_3$	Potassium hydrogen carbonate	s	-963.2	-863.5	115.5
KHF_2	Potassium hydrogen fluoride	s	-927.7	-859.7	104.3
KI	Potassium iodide	s	-327.9	-324.9	106.3
KIO_3	Potassium iodate	s	-501.4	-418.4	151.5
KIO_4	Potassium periodate	s	-467.2	-361.4	175.7

续表

分子式	英文名称	状态	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
$KMnO_4$	Potassium permanganate	s	−837.2	−737.6	171.7
KNO_2	Potassium nitrite	s	−369.8	−306.6	152.1
KNO_3	Potassium nitrate	s	−494.6	−394.9	133.1
KO_2	Potassium superoxide	s	−284.9	−239.4	116.7
KOH	Potassium hydroxide	s	−424.6	−379.4	81.2
Kr	Krypton	g	0		164.1
KSCN	Potassium thiocyanate	s	−200.2	−178.3	124.3
La	Lanthanum	s	0		56.9
La_2O_3	Lanthanum oxide	s	−1793.7	−1705.8	127.3
$LaCl_3$	Lanthanum chloride	s	−1072.2		
Li	Lithium	s	0		29.1
Li_2CO_3	Lithium carbonate	s	−1215.9	−1132.1	90.4
Li_2O	Lithium oxide	s	−597.9	−561.2	37.6
Li_2O_2	Lithium peroxide	s	−634.3		
Li_2SO_4	Lithium sulfate	s	−1436.5	−1321.7	115.1
Li_3PO_4	Lithium phosphate	s	−2095.8		
$LiAlH_4$	Lithium aluminum hydride	s	−116.3	−44.7	78.7
$LiBH_4$	Lithium borohydride	s	−190.8	−125	75.9
LiF	Lithium fluoride	s	−616	−587.7	35.7
LiH	Lithium hydride	s	−90.5	−68.3	20
$LiNO_2$	Lithium nitrite	s	−372.4	−302	96
$LiNO_3$	Lithium nitrate	s	−483.1	−381.1	90
LiOH	Lithium hydroxide	s	−487.5	−441.5	42.8
LiOH	Lithium hydroxide	g	−229	−234.2	214.4
Mg	Magnesium	s	0		32.7
$Mg(NO_3)_2$	Magnesium nitrate	s	−790.7	−589.4	164
$Mg(OH)_2$	Magnesium hydroxide	s	−924.5	−833.5	63.2
$MgBr_2$	Magnesium bromide	s	−524.3	−503.8	117.2

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
MgC_2O_4	Magnesium oxalate	s	-1269		
$MgCl_2$	Magnesium chloride	s	-641.3	-591.8	89.6
$MgCO_3$	Magnesium carbonate	s	-1095.8	-1012.1	65.7
MgH_2	Magnesium hydride	s	-75.3	-35.9	31.1
MgI_2	Magnesium iodide	s	-364	-358.2	129.7
MgO	Magnesium oxide	s	-601.6	-569.3	27
$MgSO_4$	Magnesium sulfate	s	-1284.9	-1170.6	91.6
Mn	Manganese	s	0		32
$Mn(NO_3)_2$	Manganese(Ⅱ) nitrate	s	-576.3		
Mn_2O_3	Manganese(Ⅲ) oxide	s	-959	-881.1	110.5
Mn_2SiO_4	Manganese(Ⅱ) orthosilicate	s	-1730.5	-1632.1	163.2
Mn_3O_4	Manganese(Ⅱ,Ⅲ) oxide	s	-1387.8	-1283.2	155.6
$MnCl_2$	Manganese(Ⅱ) chloride	s	-481.3	-440.5	118.2
$MnCO_3$	Manganese(Ⅱ) carbonate	s	-894.1	-816.7	85.8
MnO	Manganese(Ⅱ) oxide	s	-385.2	-362.9	59.7
MnO_2	Manganese(Ⅳ) oxide	s	-520	-465.1	53.1
MnS	Manganese(Ⅱ) sulfide	s	-214.2	-218.4	78.2
Mo	Molybdenum	s	0		28.7
MoO_3	Molybdenum(Ⅵ) oxide	s	-745.1	-668	77.7
N_2	Nitrogen	g	0		191.6
N_2H_4	Hydrazine	l	50.6	149.3	121.2
N_2H_4	Hydrazine	g	95.4	159.4	238.5
N_2O	Nitrous oxide	g	81.6	103.7	220
N_2O_3	Nitrogen trioxide	l	50.3		
N_2O_3	Nitrogen trioxide	g	86.6	142.4	314.7
N_2O_4	Nitrogen tetroxide	l	-19.5	97.5	209.2
N_2O_4	Nitrogen tetroxide	g	11.1	99.8	304.4
N_2O_5	Nitrogen pentoxide	s	-43.1	113.9	178.2

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ\cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
N_2O_5	Nitrogen pentoxide	g	13.3	117.1	355.7
Na	Sodium	s	0		51.3
Na	Sodium	g	107.5	77	153.7
Na_2	Disodium	g	142.1	103.9	230.2
$Na_2B_4O_7$	Sodium tetraborate	s	-3291.1	-3096	189.5
$Na_2C_2O_4$	Sodium oxalate	g	-1318		
Na_2CO_3	Sodium carbonate	s	-1130.7	-1044.4	135
Na_2HPO_4	Sodium hydrogen phosphate	s	-1748.1	-1608.2	150.5
Na_2MnO_4	Sodium permanganate	s	-1156		
Na_2O	Sodium oxide	s	-414.2	-375.5	75.1
Na_2O_2	Sodium peroxide	s	-510.9	-447.7	95
Na_2S	Sodium sulfide	s	-364.8	-349.8	83.7
$Na_2[SiF_6]$	Sodium hexafluorosilicate	s	-2909.6	-2754.2	207.1
Na_2SiO_3	Sodium metasilicate	s	-1554.9	-1462.8	113.9
Na_2SO_3	Sodium sulfite	s	-1100.8	-1012.5	145.9
Na_2SO_4	Sodium sulfate	s	-1387.1	-1270.2	149.6
$Na[AlF_4]$	Sodium tetrafluoroaluminate	g	-1869	-1827.5	345.7
$Na[BF_4]$	Sodium tetrafluoroborate	s	-1844.7	-1750.1	145.3
$NaBH_4$	Sodium borohydride	s	-188.6	-123.9	101.3
$NaBO_2$	Sodium metaborate	s	-977	-920.7	73.5
NaBr	Sodium bromide	s	-361.1	-349	86.8
NaCl	Sodium chloride	s	-411.2	-384.1	72.1
$NaClO_3$	Sodium chlorate	s	-365.8	-262.3	123.4
$NaClO_4$	Sodium perchlorate	s	-383.3	-254.9	142.3
NaCN	Sodium cyanide	s	-87.5	-76.4	115.6
NaF	Sodium fluoride	s	-576.6	-546.3	51.1
NaH	Sodium hydride	s	-56.3	-33.5	40
$NaHCO_3$	Sodium hydrogen carbonate	s	-950.8	-851	101.7

续表

分子式	英文名称	状态	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
$NaHSO_4$	Sodium hydrogen sulfate	s	-1125.5	-992.8	113
NaI	Sodium iodide	s	-287.8	-286.1	98.5
$NaIO_4$	Sodium periodate	s	-429.3	-323	163
NaN_3	Sodium azide	s	21.7	93.8	96.9
$NaNH_2$	Sodium amide	s	-123.8	-64	76.9
$NaNO_2$	Sodium nitrite	s	-358.7	-284.6	103.8
$NaNO_3$	Sodium nitrate	s	-467.9	-367	116.5
NaO_2	Sodium superoxide	s	-260.2	-218.4	115.9
NaOCN	Sodium cyanate	s	-405.4	-358.1	96.7
NaOH	Sodium hydroxide	s	-425.8	-379.7	64.4
Nb	Niobium	s	0		36.4
Nb_2O_5	Niobium(Ⅴ) oxide	s	-1899.5	-1766	137.2
$NbCl_5$	Niobium(Ⅴ) chloride	s	-797.5	-683.2	210.5
$NbCl_5$	Niobium(Ⅴ) chloride	g	-703.7	-646	400.6
NCl_3	Nitrogen trichloride	l	230		
Ne	Neon	g	0		146.3
NF_3	Nitrogen trifluoride	g	-132.1	-90.6	260.8
NH_3	Ammonia	g	-45.9	-16.4	192.8
NH_4Br	Ammonium bromide	s	-270.8	-175.2	113
NH_4Cl	Ammonium chloride	s	-314.4	-202.9	94.6
NH_4CN	ammonium cyanide	s	0.4		
NH_4F	Ammonium fluoride	s	-464	-348.7	72
NH_4NO_2	Ammonium nitrite	s	-256.5		
NH_4NO_3	Ammoniumnitrate	s	-365.6	-183.9	151.1
$(NH_4)_2HPO_4$	Ammonium hydrogen phosphate	s	-1566.9		
NH_4HSO_3	Ammonium hydrogen sulfite	s	-768.6		
NH_4HSO_4	Ammonium hydrogen sulfate	s	-1027		
$(NH_4)_2SO_4$	Ammonium sulfate	s	-1180.9	-901.7	220.1

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
NH_4I	Ammonium iodide	s	-201.4	-112.5	117
Ni	Nickel	s	0		29.9
Ni_2O_3	Nickel(Ⅲ) oxide	s	-489.5		
NiS	Nickel(Ⅱ) sulfide	s	-82	-79.5	53
$NiSO_4$	Nickel(Ⅱ) sulfate	s	-872.9	-759.7	92
NO	Nitric oxide	g	91.3	87.6	210.8
NO_2	Nitrogen dioxide	g	33.2	51.3	240.1
O_2	Oxygen	g	0		205.2
O_3	Ozone	g	142.7	163.2	238.9
O_2F_2	Difluorine dioxide	g	19.2	58.2	277.2
OF_2	Fluorine monoxide	g	24.5	41.8	247.5
Os	Osmium	s	0		32.6
OsF_6	Osmium(Ⅵ) fiuoride	s			246
OsF_6	Osmium(Ⅵ) fiuoride	g			358.1
OsO_4	Osmium(Ⅷ) oxide	s	-394.1	-304.9	143.9
P	Phosphorus(white)	s	0		41.1
P	Phosphorus(white)	g	316.5	280.1	163.2
P	Phosphorus(red)	s	-17.6		22.8
P	Phosphorus(black)	s	-39.3		
P_2H_4	Diphosphine	l	-5		
P_2H_4	Diphosphine	g	20.9		
P_4	Tetraphosphorus	g	58.9	24.4	280
$Pb(NO_3)_2$	Lead(Ⅱ) nitrate	s	-451.9		
Pb_3O_4	Lead(Ⅱ,Ⅱ,Ⅳ) oxide	s	-718.4	-601.2	211.3
PbC_2O_4	Lead(Ⅱ) oxalate	s	-851.4	-750.1	146
$PbCl_2$	Lead(Ⅱ) chloride	s	-359.4	-314.1	136
$PbCl_4$	Lead(Ⅳ) chloride	l	-329.3		
$PbCO_3$	Lead(Ⅱ) carbonate	s	-699.1	-625.5	131

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
PbF_4	Lead(Ⅳ) fluoride	s	−941.8		
PbI_2	Lead(Ⅱ) iodide	s	−175.5	−173.6	174.9
PbO	Lead(Ⅱ) oxide(massicot)	s	−217.3	−187.9	68.7
PbO	Lead(Ⅱ) oxide(litharge)	s	−219	−188.9	66.5
PbO_2	Lead(Ⅳ) oxide	s	−277.4	−217.3	68.6
PbS	Lead(Ⅱ) sulfide	s	−100.4	−98.7	91.2
PbSe	Lead(Ⅱ) selenide	s	−102.9	−101.7	102.5
$PbSO_4$	Lead(Ⅱ) sulfate	s	−920	−813	148.5
PbTe	Lead(Ⅱ) telluride	s	−70.7	−69.5	110
PCl_3	Phosphorus(Ⅲ) chloride	l	−319.7	−272.3	217.1
PCl_3	Phosphorus(Ⅲ) chloride	g	−287	−267.8	311.8
PCl_5	Phosphorus(Ⅴ) chloride	g	−374.9	−305	364.6
Pd	Palladium	s	0		37.6
PdO	Palladium(Ⅱ) oxide	s	−85.4		
PdO	Palladium(Ⅱ) oxide	g	348.9	325.9	218
PF_5	Phosphorous(Ⅴ) fiuoride	g	−1594.4	−1520.7	300.8
PH_3	Phosphine	g	5.4	13.5	210.2
Pt	Platinum	s	0		41.6
$PtCl_4$	Platinum(Ⅳ) chloride	s	−231.8		
PtF_6	Platinum(Ⅵ) fiuoride	s			235.6
PtF_6	Platinum(Ⅵ) fiuoride	g			348.3
Rb	Rubidium	s	0		76.8
Rb_2CO_3	Rubidium carbonate	s	−1136	−1051	181.3
Rb_2O	Rubidium oxide	s	−339		
Rb_2O_2	Rubidium peroxide	s	−472		
RbCl	Rubidium chloride	s	−435.4	−407.8	95.9
$RbClO_4$	Rubidium perchlorate	s	−437.2	−306.9	161.1
$RbNO_3$	Rubidium nitrate	s	−495.1	−395.8	147.3

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ\cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
RbOH	Rubidium hydroxide	s	-418.8	-373.9	94
RbOH	Rubidium hydroxide	g	-238	-239.1	248.5
Re	Rhenium	s	0		36.9
Re_2O_7	Rhenium(Ⅶ) oxide	s	-1240.1	-1066	207.1
Re_2O_7	Rhenium(Ⅶ) oxide	g	-1100	-994	452
Rh	Rhodium	s	0		31.5
Rh_2O_3	Rhodium(Ⅲ) oxide	s	-343		
Rn	Radon	g	0		176.2
Ru	Ruthenium	s	0		28.5
RuO_2	Ruthenium(Ⅳ) oxide	s	-305		
RuO_4	Ruthenium(Ⅷ) oxide	s	-239.3	-152.2	146.4
S_2Cl_2	Sulfur chloride	l	-59.4		
Sb	Antimony	s	0		45.7
Sb_2O_5	Antimony(Ⅴ) oxide	s	-971.9	-829.2	125.1
Sc	Scandium	s	0		34.6
Sc_2O_3	Scandium oxide	s	-1908.8	-1819.4	77
SCl_2	Sulfur dichloride	l	-50		
Se	Selenium(gray)	s	0		42.4
SeF_6	Selenium hexafluoride	g	-1117	-1017	313.9
SeO_2	Selenium dioxide	s	-225.4		
SF_4	Sulfur tetrafluoride	g	-763.2	-722	299.6
SF_6	Sulfur hexafluoride	g	-1220.5	-1116.5	291.5
Si_2H_6	Disilane	g	80.3	127.3	272.7
SiC	Silicon carbide(cubic)	s	-65.3	-62.8	16.6
SiC	Silicon carbide(hexagonal)	s	-62.8	-60.2	16.5
$SiCl_4$	Tetrachlorosilane	l	-687	-619.8	239.7
$SiCl_4$	Tetrachlorosilane	g	-657	-617	330.7
SiF_4	Tetrafluorosilane	g	-1615	-1572.8	282.8

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
SiH_4	Silane	g	34.3	56.9	204.6
SiO_2	Silicon dioxide(α-quartz)	s	-910.7	-856.3	41.5
SiO_2	Silicon dioxide(α-quartz)	g	-322		
Sn	Tin(white)	s	0		51.2
Sn	Tin(white)	g	301.2	266.2	168.5
Sn	Tin(gray)	s	-2.1	0.1	44.1
$Sn(OH)_2$	Tin(Ⅱ) hydroxide	s	-561.1	-491.6	155
$SnCl_2$	Tin(Ⅱ) chloride	s	-325.1		
$SnCl_4$	Tin(Ⅳ) chloride	l	-511.3	-440.1	258.6
$SnCl_4$	Tin(Ⅳ) chloride	g	-471.5	-432.2	365.8
SnO	Tin(Ⅱ) oxide	s	-280.7	-251.9	57.2
SnO	Tin(Ⅱ) oxide	g	15.1	-8.4	232.1
SnO_2	Tin(Ⅳ) oxide	s	-577.6	-515.8	49
SnS	Tin(Ⅱ) sulfide	s	-100	-98.3	77
SO_2	Sulfur dioxide	l	-320.5		
SO_2	Sulfur dioxide	g	-296.8	-300.1	248.2
SO_2Cl_2	Sulfuryl chloride	l	-394.1		
SO_2Cl_2	Sulfuryl chloride	g	-364	-320	311.9
SO_3	Sulfur trioxide	s	-454.5	-374.2	70.7
SO_3	Sulfur trioxide	l	-441	-373.8	113.8
SO_3	Sulfur trioxide	g	-395.7	-371.1	256.8
Sr	Strontium	s	0		55
$Sr(OH)_2$	Strontium hydroxide	s	-959		
$SrCO_3$	Strontium carbonate	s	-1220.1	-1140.1	97.1
SrO	Strontium oxide	s	-592	-561.9	54.4
SrS	Strontium sulfide	s	-472.4	-467.8	68.2
$SrSO_4$	Strontium sulfate	s	-1453.1	-1340.9	117
Ta	Tantalum	s	0		41.5

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Tc	Technetium	s	0		
Tc	Technetium	g	678		181.1
Te	Tellurium	s	0		49.7
TeO_2	Tellurium dioxide	s	−322.6	−270.3	79.5
Ti	Titanium	s	0		30.7
$TiBr_3$	Titanium bromide	s	−548.5	−523.8	176.6
$TiCl_4$	Titanium(Ⅳ) chloride	l	−804.2	−737.2	252.3
$TiCl_4$	Titanium(Ⅳ) chloride	g	−763.2	−726.3	353.2
TiO_2	Titanium(Ⅳ) oxide(rutile)	s	−944	−888.8	50.6
Tl	Thallium	s	0		64.2
TlBr	Thallium(Ⅰ) bromide	s	−173.2	−167.4	120.5
TlCl	Thallium(Ⅰ) chloride	s	−204.1	−184.9	111.3
$TlCl_3$	Thallium(Ⅲ) chloride	s	−315.1		
Tl_2CO_3	Thallium(Ⅰ) carbonate	s	−700	−614.6	155.2
TlF	Thallium(Ⅰ) fluoride	s	−324.7		
TlF	Thallium(Ⅰ) fluoride	g	−182.4		
TlI	Thallium(Ⅰ) iodide	s	−123.8	−125.4	127.6
Tl_2O	Thallium(Ⅰ) oxide	s	−178.7	−147.3	126
TlOH	Thallium(Ⅰ) hydroxide	s	−238.9	−195.8	88
Tl_2S	Thallium(Ⅰ) sulfide	s	−97.1	−93.7	151
Tl_2SO_4	Thallium(Ⅰ) sulfate	s	−931.8	−830.4	230.5
U	Uranium	s	0		50.2
UO_3	Uranium(Ⅵ) oxide	s	−1223.8	−1145.7	96.1
V	Vanadium	s	0		28.9
V_2O_5	Vanadium(Ⅴ) oxide	s	−1550.6	−1419.5	131
W	Tungsten	s	0		32.6
WO_3	Tungsten(Ⅵ) oxide	s	−842.9	−764	75.9
Xe	Xenon	g	0		169.7

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
XeF_4	Xenon tetrafluoride	s	-261.5		
Y	Yttrium	s	0		44.4
Y_2O_3	Yttrium oxide	s	-1905.3	-1816.6	99.1
Zn	Zinc	s	0		41.6
$Zn(NO_3)_2$	Zinc nitrate	s	-483.7		
$Zn(OH)_2$	Zinc hydroxide	s	-641.9	-553.5	81.2
$ZnCl_2$	Zinc chloride	s	-415.1	-369.4	111.5
$ZnCO_3$	Zinc carbonate	s	-812.8	-731.5	82.4
ZnF_2	Zinc fluoride	s	-764.4	-713.3	73.7
ZnO	Zinc oxide	s	-350.5	-320.5	43.7
ZnS	Zinc sulfide(wurtzite)	s	-192.6		
ZnS	Zinc sulfide(sphalerite)	s	-206	-201.3	57.7
$ZnSO_4$	Zinc sulfate	s	-982.8	-871.5	110.5
Zr	Zirconium	s	0		39
$ZrCl_2$	Zirconium(Ⅱ) chloride	s	-502		
ZrF_4	Zirconium(Ⅳ) fiuoride	s	-1911.3	-1809.9	104.6
ZrO_2	Zirconium(Ⅳ) oxide	s	-1100.6	-1042.8	50.4
$C_2H_2O_2$	Glyoxal	g	-212	-189.7	272.5
CH_3NH_2	Methylamine	l	-47.3	35.7	150.2
CH_3NH_2	Methylamine	g	-22.5	32.7	242.9
CH_3OCH_3	Dimethyl ether	l	-203.3		
CH_3OCH_3	Dimethyl ether	g	-184.1	-112.6	266.4
CH_3OH	Methanol	l	-239.2	-166.6	126.8
CH_3OH	Methanol	g	-201	-162.3	239.9
CH_4	Methane	g	-74.6	-50.5	186.3
CHI_3	triiodomethane	s	-181.1		
CHI_3	triiodomethane	g	251		356.2

续表

分子式	英文名称	状态	$\Delta_f H_m^{\ominus}$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\ominus}$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^{\ominus}$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$CO(NH_2)_2$	Urea	s	-333.1		
$CO(NH_2)_2$	Urea	g	-245.8		
C_2H_4	Ethylene	g	52.4	68.4	219.3
C_2H_5OH	Ethanol	l	-277.6	-174.8	160.7
C_2H_6	Ethane	g	-84	-32	229.2
C_2H_7N	Ethylamine	g	-47.5	36.3	283.8
C_3H_4	Propyne	g	184.9		
C_3H_6	Propene	l	4		
C_3H_6	Propene	g	20		
C_3H_6	Cyclopropane	l	35.2		
C_3H_6	Cyclopropane	g	53.3	104.5	237.5
C_3H_6O	Propanal	l	-215.6		
C_3H_6O	Propanal	g	-185.6		304.5
C_3H_8	Propane	l	-120.9		
C_3H_8	Propane	g	-103.8	-23.4	270.3
C_3H_9N	Propylamine	l	-101.5		164.1
C_3H_9N	Propylamine	g	-70.1	39.9	325.4
C_4H_8	1-Butene	l	-20.8		227
C_4H_8	1-Butene	g	0.1		
C_5H_5N	Pyridine	l	100.2		
C_5H_5N	Pyridine	g	140.4		
C_6H_{12}	Cyclohexane	l	-156.4		
C_6H_{12}	Cyclohexane	g	-123.4		
C_6H_6	Benzene	l	49.1	124.5	173.4
C_6H_6	Benzene	g	82.9	129.7	269.2
C_6H_6O	Phenol	s	-165.1		144

续表

分子式	英文名称	状态	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
C_6H_6O	Phenol	g	-96.4		
C_6H_7N	Aniline	l	31.6		
C_6H_7N	Aniline	g	87.5	-7	317.9
$C_6H_{16}N_2$	1,6-Hexanediamine	s	-205.0		
C_7H_8	Toluene	l	12.4		
C_7H_8	Toluene	g	50.5		
C_8H_{10}	Ethylbenzene	l	-12.3		
C_8H_{10}	Ethylbenzene	g	29.9		
C_8H_{10}	*o*-Xylene	l	-24.4		
C_8H_{10}	*o*-Xylene	g	19.1		
C_8H_{10}	*m*-Xylene	l	-25.4		
C_8H_{10}	*m*-Xylene	g	17.3		
C_8H_{10}	*p*-Xylene	l	-24.4		
C_8H_{10}	*p*-Xylene	g	18		
$C_{10}H_8$	Naphthalene	s	78.5	201.6	167.4
$C_{10}H_8$	Naphthalene	g	150.6	224.1	333.1

注:本表数据摘自 J R Rumble. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 101st ed. Boca Raton:CRC Press Inc,2020—2021:5-3~5-41.

附录 5 一些物质的标准摩尔燃烧热 (298.15 K，100 kPa)

分子式	英文名称	中文名称	状态	$\Delta_c H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$
		Inorganic substances		
C	Carbon	碳(graphite)	s	-394
CO	Carbon monoxide	一氧化碳	g	-283
H_2	Hydrogen	氢气	g	-286
NH_3	Ammonia	氨气	g	-383
N_2H_4	Hydrazine	肼	g	-622
N_2O	Nitrous oxide	一氧化二氮	g	-82
		Hydrocarbons		
CH_4	Methane	甲烷	g	-891
C_2H_2	Acetylene	乙炔	g	-1300
C_2H_4	Ethylene	乙烯	g	-1411
C_2H_6	Ethane	乙烷	g	-1561
C_3H_6	Propylene	丙烯	g	-2058
C_3H_6	Cyclopropane	环丙烷	g	-2091
C_3H_8	Propane	丙烷	g	-2220
C_4H_6	1,3-Butadiene	1,3-丁二烯	g	-2542
C_4H_{10}	Butane	丁烷	g	-2878
C_5H_{12}	Pentane	戊烷	l	-3509
C_6H_6	Benzene	苯	l	-3268
C_6H_{12}	Cyclohexane	环己烷	l	-3920
C_6H_{14}	Hexane	正己烷	l	-4163
C_7H_8	Toluene	甲苯	l	-3910
C_7H_{16}	Heptane	庚烷	l	-4817
$C_{10}H_8$	Naphthalene	萘	s	-5157
		Alcohols and ethers		
CH_4O	Methanol	甲醇	l	-726
C_2H_6O	Ethanol	乙醇	l	-1367

续表

分子式	英文名称	中文名称	状态	$\Delta_c H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$
C_2H_6O	Dimethyl ether	二甲醚	g	-1460
$C_2H_6O_2$	1,2-Ethylenediol	乙二醇	l	-1185
C_3H_8O	1-Propanol	丙醇	l	-2021
$C_3H_8O_3$	Glycerol	丙三醇	l	-1654
$C_4H_{10}O$	Diethyl ether	二乙醚	l	-2724
$C_5H_{12}O$	1-Pentanol	正戊醇	l	-3331
C_6H_6O	Phenol	苯酚	s	-3054
		Carbonyl compounds		
CH_2O	Formaldehyde	甲醛	g	-571
C_2H_2O	Ketene	乙烯酮	g	-1025
C_2H_4O	Acetaldehyde	乙醛	l	-1167
C_3H_6O	Acetone	丙酮	l	-1790
C_3H_6O	Propanal	丙醛	l	-1822
C_4H_8O	2-Butanone	2-丁酮	l	-2444
		Acids and esters		
CH_2O_2	Formic acid	甲酸	l	-254
$C_2H_4O_2$	Acetic acid	乙酸	l	-874
$C_2H_4O_2$	Methyl formate	甲酸甲酯	l	-973
$C_3H_6O_2$	Methyl acetate	乙酸甲酯	l	-1592
$C_4H_8O_2$	Ethyl acetate	乙酸乙酯	l	-2238
$C_7H_6O_2$	Benzoic acid	苯甲酸	s	-3228.2
		Nitrogen compounds		
HCN	Hydrogen cyanide	氰化氢	g	-672
CH_3NO_2	Nitromethane	硝基甲烷	l	-710
CH_5N	Methylamine	甲胺	g	-1086
C_2H_3N	Acetonitrile	乙氰	l	-1256
C_2H_5NO	Acetamide	乙酰胺	s	-1185
C_5H_5N	Pyridine	嘧啶	l	-2782
C_6H_7N	Aniline	苯胺	l	-3393

注:本表数据摘自 J R Rumble. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 101st ed. Boca Raton:CRC Press Inc,2020—2021:5-66.按本书对燃烧热的定义,在原数据前做了添加"-"的处理。

附录6 元素的原子半径 r

单位：pm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 30																	He 140
2	Li 152	Be 111.3											B 88	C 77.2	N 70	O 66	F 64	Ne 154
3	Na 186	Mg 160											Al 143.1	Si 117	P 110	S 104	Cl 99	Ar 192
4	K 232	Ca 197	Sc 162	Ti 147	V 134	Cr 128	Mn 127	Fe 126	Co 125	Ni 124	Cu 128	Zn 134	Ga 153*	Ge 128	As 121	Se 117	Br 114	Kr 198
5	Rb 248	Sr 215	Y 180	Zr 160	Nb 146	Mo 139	Tc 136	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 148.9	In 167	Sn 151	Sb 145	Te 137	I 133	Xe 218
6	Cs 265	Ba 217.3	La 183	Hf 159	Ta 146	W 139	Re 137	Os 135	Ir 135.5	Pt 138.5	Au 144	Hg 151	Tl 170	Pb 175	Bi 154.7	Po 164	At	Rn
7	Fr 270	Ra (220)	Ac															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
183	181.8	182.4	181.4	183.4	180.4	208.4	180.4	177.3	178.1	176.2	176.1	175.9	193.3	173.8

注：本表中——左下部分的金属半径数据摘自 James G Speight. Lange's Handbook of Chemistry. 16th ed. New York ：McGraw-Hill Companies Ine ，2005 ：Table1.31.

本表中——右上部分(除最右一列)的共价半径数据摘自 James C Speight. Lange's Handbook of Chemistry. 16th ed. New York ：McGraw-Hill Companies Ine，2005 ：Table 1.33.

本表中最右一列的范德华半径为 Pauling 数据。

* 此数据摘自 A F Holleman，E Wiberg. Inorganic Chemistry. San Francisco：Academic Press，2001.

附录 7　元素的第一电离能 I_1

单位：kJ·mol^{-1}

1	H 1312.0																	He 2372.3
2	Li 520.2	Be 899.5											B 800.6	C 1086.5	N 1402.3	O 1313.9	F 1681.0	Ne 2080.7
3	Na 495.8	Mg 737.7											Al 577.5	Si 786.5	P 1011.8	S 999.6	Cl 1251.2	Ar 1520.6
4	K 418.8	Ca 589.8	Sc 633.1	Ti 658.8	V 650.9	Cr 652.9	Mn 717.3	Fe 762.5	Co 760.4	Ni 737.1	Cu 745.5	Zn 906.4	Ga 578.8	Ge 762.2	As 944.5	Se 941.0	Br 1139.9	Kr 1350.8
5	Rb 403.0	Sr 549.5	Y 599.9	Zr 640.1	Nb 652.1	Mo 684.3	Tc 702.4	Ru 710.2	Rh 719.7	Pd 804.4	Ag 731.0	Cd 867.8	In 558.3	Sn 708.6	Sb 830.6	Te 869.3	I 1008.4	Xe 1170.3
6	Cs 375.7	Ba 502.9	La 538.1	Hf 658.5	Ta 728.4	W 758.8	Re 755.8	Os 814.2	Ir 865.2	Pt 864.4	Au 890.1	Hg 1007.1	Tl 589.4	Pb 715.6	Bi 702.9	Po 811.8	At	Rn 1037.1
7	Fr 393.0	Ra 509.3	Ac 519.2															

La 538.1	Ce 534.4	Pr 528.1	Nd 533.1	Pm 538.6	Sm 544.5	Eu 547.1	Gd 593.4	Tb 565.8	Dy 573.0	Ho 581.0	Er 589.3	Tm 596.7	Yb 603.4	Lu 523.5
Ac 519.2	Th 608.5	Pa 568.3	U 597.6	Np 604.5	Pu 581.4	Am 576.4	Cm 578.1	Bk 598.0	Cf 606.1	Es 614.4	Fm 627.2	Md 634.9	No 641.6	Lr 478.6

注：本表数据摘自 J R Rumble. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 101st ed. Boca Raton：CRC Press Inc，2020—2021：1-16. 原表中数据单位为电子伏特（eV），本表中将其乘以 96.4853，所得数据单位即为 kJ·mol^{-1}。

附录 8 元素的第一电子亲和能 E_1

单位：kJ·mol^{-1}

1	H 72.77																	He (—)
2	Li 59.63	Be (—)											B 26.99	C 121.78	N —	O 140.98	F 328.16	Ne (—)
3	Na 52.87	Mg (—)											Al 41.76	Si 134.07	P 72.04	S 200.41	Cl 348.57	Ar (—)
4	K 48.38	Ca 2.37	Sc 18.14	Ti 7.29	V 50.65	Cr 65.21	Mn (—)	Fe 14.57	Co 63.90	Ni 111.65	Cu 119.23	Zn —	Ga 41.49	Ge 118.94	As 77.57	Se 194.96	Br 324.54	Kr (—)
5	Rb 46.88	Sr 5.02	Y 29.62	Zr 41.10	Nb 88.52	Mo 72.10	Tc (53.07)	Ru (100.96)	Rh 110.27	Pd 54.24	Ag 125.86	Cd —	In 38.98	Sn 107.30	Sb 101.06	Te 190.16	I 295.15	Xe (—)
6	Cs 45.50	Ba 13.95	La 53.07	Hf 17.17	Ta 31.07	W 78.76	Re 5.83	Os 103.99	Ir 150.88	Pt 205.04	Au 222.75	Hg —	Tl 36.37	Pb 34.42	Bi 90.92	Po (183.32)	At (270.16)	Rn (—)
7	Fr (44.38)		Ac (33.77)															

注：本表数据摘自 J R Rumble. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 101st ed. Boca Raton：CRC Press Inc，2020—2021：10-54～10-56. 表中未加括号的数据为实验值，加括号的为理论值，"—"为不稳定（not stable）。原表中数据单位为电子伏特（eV），本表中将其乘以 96.4853，所得数据单位即为 kJ·mol^{-1}。

附录 9　元素的电负性 X

1	H 2.20																	He —
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne —
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar —
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.01	Se 2.55	Br 2.96	Kr —
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 2.10	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.10	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn —
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np 1.3	Pu 1.3										

La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm —	Sm 1.17	Eu —	Gd 1.20	Tb —	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb —	Lu 1.0

注：本表数据摘自 J R Rumble. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 101st ed. Boca Raton：CRC Press Inc，2020—2021：9-105.

附录 10 离子半径 r

离子	配位数	r/pm
F^-	6	133
Cl^-	6	181
Br^-	6	196
I^-	6	220
OH^-	4	135
	6	137
O^{2-}	2	121
	6	140
	8	142
S^{2-}	6	184
Ag^+	4	100
	6	115
	8	128
Al^{3+}	4	39
	5	48
	6	54
As^{3+}	6	58
As^{5+}	4	34
	6	46
Au^+	6	137
Au^{3+}	4sq	64
	6	85
Ba^{2+}	6	135
	8	142
	12	161
Be^{2+}	4	27
	6	45
Bi^{3+}	5	96
	6	103
	8	117
Bi^{5+}	6	76
Br^{5+}	3py	31
Br^{7+}	4	25
	6	39
C^{4+}	4	15
	6	16
Ca^{2+}	6	100
	8	112
	10	123
	12	134
Cd^{2+}	4	78
	6	95
	8	110
	12	131
Cl^{5+}	3py	12
Cl^{7+}	4	8
Co^{2+}	4	56
	6	65
	8	90
Co^{3+}	6	55
Cr^{2+}	6	73
Cr^{3+}	6	62
Cr^{4+}	4	41
	6	55
Cr^{6+}	4	26
	6	44
Cs^+	6	167
	8	174
	10	181
	12	188
Cu^+	2	46
	4	60
	6	77
Cu^{2+}	4sq	57
	6	73
Fe^{2+}	4	63
	6	61
	8	92
Fe^{3+}	4	49
	6	55
	8	78
Ga^{3+}	4	47
	6	62
Gd^{3+}	6	94
	8	105
Ge^{2+}	6	73

续表

离子	配位数	r/pm	离子	配位数	r/pm
Ge^{4+}	4	39	Mn^{5+}	4	33
	6	53	Mn^{6+}	4	26
Hf^{4+}	4	58	Mn^{7+}	4	25
	6	71	Mo^{6+}	4	41
	8	83		6	59
Hg^{+}	6	119		7	73
Hg^{2+}	2	69	N^{3+}	6	16
	4	96	N^{5+}	6	13
	6	102	Na^{+}	4	99
	8	114		6	102
I^{5+}	3py	44		8	118
	6	95		9	124
I^{7+}	4	42		12	139
	6	53	Nb^{3+}	6	72
In^{3+}	4	62		8	79
	6	80	Nb^{5+}	4	48
K^{+}	4	137		6	64
	6	138		8	74
	8	151	Ni^{2+}	4sq	49
	12	164		6	69
La^{3+}	6	103	Ni^{3+}	6	56
	8	116	Os^{4+}	6	63
	10	127	Os^{5+}	6	58
	12	136	Os^{6+}	6	55
Li^{+}	4	59	Os^{8+}	4	39
	6	76	P^{5+}	4	17
	8	92		6	38
Lu^{3+}	6	86	Pb^{2+}	6	119
	8	97		8	129
Mg^{2+}	4	57		10	140
	6	72		12	149
	8	89	Pb^{4+}	4	65
Mn^{2+}	4	66		6	78
	6	83		8	94
	8	96	Pd^{2+}	4sq	64
Mn^{3+}	6	58		6	86
Mn^{4+}	4	39	Pd^{3+}	6	76
	6	53	Pd^{4+}	6	62

续表

离子	配位数	r/pm
Po^{4+}	6	97
Pt^{2+}	4sq	60
	6	80
Pt^{4+}	6	63
Ra^{2+}	8	148
	12	170
Rb^{+}	6	152
	8	161
	10	166
	12	172
Re^{7+}	4	38
	6	53
S^{4+}	6	37
S^{6+}	4	12
	6	29
Sb^{3+}	4py	76
	6	76
Sb^{5+}	6	60
Sc^{3+}	6	75
	8	87
Se^{4+}	6	50
Se^{6+}	4	28
	6	42
Si^{4+}	4	26
	6	40
Sn^{4+}	4	55
	6	69
	8	81
Sr^{2+}	6	118
	8	126
	10	136
	12	144
Ta^{3+}	6	72
Ta^{4+}	6	68
Ta^{5+}	6	64
Tc^{4+}	6	65
Te^{4+}	4	66
Te^{4+}	6	97
Te^{6+}	4	43
	6	56
Ti^{2+}	6	86
Ti^{3+}	6	67
Ti^{4+}	4	42
	6	61
	8	74
Tl^{+}	6	150
	8	159
	12	170
Tl^{3+}	4	75
	6	89
	8	98
V^{2+}	6	79
V^{3+}	6	64
V^{4+}	5	53
	6	58
	8	72
V^{5+}	4	36
	5	46
	6	54
W^{4+}	6	66
W^{5+}	6	62
W^{6+}	4	42
	5	51
	6	60
Y^{3+}	6	90
	8	102
	9	108
Zn^{2+}	4	60
	6	74
	8	90
Zr^{4+}	4	59
	6	72
	8	84
	9	89

注：本表数据摘自 J R Rumble. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 101st ed. Boca Raton：CRC Press Inc，2020—2021：12-11～12-12. 表中 sq 为平面四方形配位；py 为角锥形配位。原表中数据单位为 Å，本表中将其乘以 100，所得数据单位即为 pm。

附录 11 一些弱酸和弱碱的解离平衡常数

附表 11-1 一些弱酸的解离平衡常数

中文名称	英文名称	化学式	级数	温度/K	$K_a^\ominus$	$pK_a^\ominus$
砷酸*	Arsenic acid	H_3AsO_4	1	298	5.50×10^{-3}	2.26
			2	298	1.74×10^{-7}	6.76
			3	298	5.13×10^{-12}	11.29
硼酸	Boric acid	H_3BO_3	1	293	5.81×10^{-10}	9.236
碳酸	Carbonic acid	H_2CO_3	1	298	4.45×10^{-7}	6.352(11)
			2	298	4.69×10^{-11}	10.329
亚氯酸	Chlorous acid	$HClO_2$		298	1.1×10^{-2}	1.94
氰酸	Cyanic acid	HCNO		298	3.5×10^{-4}	3.46
叠氮酸	Hydrazoic acid	HN_3		298	2.4×10^{-5}	4.62
氢氰酸	Hydrocyanic acid	HCN		298	6.2×10^{-10}	9.21
氢氟酸	Hydrofluoric acid	HF		298	6.3×10^{-4}	3.20(4)
过氧化氢	Hydrogen peroxide	H_2O_2	1	298	2.3×10^{-12}	11.64(2)
次磷酸	Hydrogen phosphinate	H_3PO_2		298	5.9×10^{-2}	1.23
硒化氢	Hydrogen selenide	H_2Se	1	298	1.3×10^{-4}	3.89
			2	298	1.0×10^{-11}	11.0
硫化氢	Hydrogen sulfide	H_2S	1	298	1.1×10^{-7}	6.97
			2	298	1.3×10^{-13}	12.90
碲化氢	Hydrogen telluride	H_2Te	1	291	2.3×10^{-3}	2.64
			2	291	$10^{-12}\sim10^{-11}$	11~12
次溴酸	Hypobromous acid	HBrO		298	2.8×10^{-9}	8.55
次氯酸	Hypochlorous acid	HClO		298	2.90×10^{-8}	7.537
次碘酸	Hypoiodous acid	HIO		298	3×10^{-11}	10.5(5)
碘酸	Iodic acid	HIO_3		298	1.57×10^{-1}	0.804
亚硝酸	Nitrous acid	HNO_2		298	7.2×10^{-4}	3.14(1)
偏高碘酸	Periodic acid	HIO_4		298	2.3×10^{-2}	1.64
磷酸	Phosphoric acid	H_3PO_4	1	298	7.11×10^{-3}	2.148(20)
			2	298	6.34×10^{-8}	7.198(10)
			3	298	4.8×10^{-13}	12.32(6)
亚磷酸	Phosphorous acid	H_3PO_3	1	293	3.7×10^{-2}	1.43
			2	293	2.1×10^{-7}	6.68(14)

续表

中文名称	英文名称	化学式	级数	温度/K	$K_a^\ominus$	$pK_a^\ominus$
焦磷酸	Pyrophosphoric acid	$H_4P_2O_7$	1	298	1.2×10^{-1}	0.91
			2	298	7.9×10^{-3}	2.10
			3	298	2.0×10^{-7}	6.70
			4	298	4.5×10^{-10}	9.35
硒酸	Selenic acid	H_2SeO_4	2	298	2.2×10^{-2}	1.66
亚硒酸	Selenious acid	H_2SeO_3	1	298	2.4×10^{-3}	2.62
			2	298	5.0×10^{-9}	8.30(15)
硅酸	Silicic acid	H_4SiO_4	1	303	2.5×10^{-10}	9.60(10)
			2	303	1.6×10^{-12}	11.8(1)
硫酸	Sulfuric acid	H_2SO_4	2	298	1.0×10^{-2}	1.99(1)
亚硫酸	Sulfurous acid	H_2SO_3	1	298	1.3×10^{-2}	1.89
			2	298	6.24×10^{-8}	7.205
碲酸	Telluric acid	H_6TeO_6	1	298	2.2×10^{-8}	7.65(5)
			2	298	1.0×10^{-11}	11.00(5)
亚碲酸	Tellurous acid	H_2TeO_3	1	293	5.4×10^{-7}	6.27
			2	293	3.7×10^{-9}	8.43
四氟硼酸	Tetrafluoroboric acid	HBF_4		298	3.2×10^{-1}	0.50
乙酸	Acetic acid	CH_3COOH		298	1.75×10^{-5}	4.756
柠檬酸	Citric acid	$C_6H_8O_7$	1	298	7.45×10^{-4}	3.128
			2	298	1.73×10^{-5}	4.761
			3	298	4.02×10^{-7}	6.396
乙二胺四乙酸	Ethylenediamine *N*,*N*,*N'*,*N'*-tetraacetic acid	$C_{10}H_{16}N_2O_8$ (edta)	1	298	1.0×10^{-2}	1.99
			2	298	2.1×10^{-3}	2.67
			3	298	6.9×10^{-7}	6.16
			4	398	5.5×10^{-11}	10.26
甲酸	Formic acid	HCOOH		298	1.77×10^{-4}	3.751
乳酸	Lactic acid	$C_3H_6O_3$		298	1.39×10^{-4}	3.858
草酸	Oxalic acid	$H_2C_2O_4$	1	298	5.36×10^{-2}	1.271
			2	298	5.35×10^{-5}	4.272
苯酚	Phenol	C_6H_5OH		298	1.0×10^{-10}	9.99
α-酒石酸	Tartaric acid	$C_4H_6O_6$	1	298	9.20×10^{-4}	3.036
			2	298	4.31×10^{-5}	4.366

* 砷酸的数据摘自 J R Rumble. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 101st ed. Boca Raton: CRC Press Inc, 2020—2021: 5-107.

附表 11-2 一些弱碱的解离平衡常数

中文名称	英文名称	化学式	级数	温度/K	$K_b^\ominus$	$pK_b^\ominus$
氨	Ammonia	NH_3		298	1.76×10^{-5}	4.754
苯胺	Aniline	$C_6H_5NH_2$		298	4.0×10^{-10}	9.40
1,4-丁二胺	1,4-Butanediamine	$C_4H_{12}N_2$	1	298	6.6×10^{-4}	3.18
			2	298	2.2×10^{-5}	4.65
二甲胺	Dimethylamine	$(CH_3)_2NH$		298	5.9×10^{-4}	3.23
二乙胺	Diethylamine	$(C_2H_5)_2NH$		298	6.3×10^{-4}	3.20
乙胺	Ethylamine	$C_2H_5NH_2$		298	4.3×10^{-4}	3.37
1,6-己二胺	1,6-Hexanediamine	$C_6H_{16}N_2$	1	298	8.51×10^{-4}	3.070
			2	298	6.76×10^{-5}	4.170
肼	Hydrazine	N_2H_4	1	298	8.7×10^{-7}	6.06
			2	298	1.9×10^{-14}	13.73
胲	Hydroxylamine	NH_2OH		298	8.7×10^{-9}	8.06
甲胺	Methylamine	CH_3NH_2		298	4.2×10^{-4}	3.38
吡啶	Pyridine	C_5H_5N		298	1.5×10^{-9}	8.83

注:本表数据摘自 James G Speight. Lange's Handbook of Chemistry. 16th ed. New York: McGraw-Hill Companies Inc, 2005: Table 1.74, Table 2.59. 其中 $pK_b^\ominus$ 数据根据相应的质子化的化合物的 $pK_a^\ominus$ 数据计算得出。

附录 12 常见难溶电解质的溶度积常数

英文名称	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
Aluminum hydroxide	$Al(OH)_3$	1.3×10^{-33}	32.89
Aluminum phosphate	$AlPO_4$	9.84×10^{-21}	20.01
Aluminum sulfide	Al_2S_3	2×10^{-7}	6.7
Arsenic(Ⅲ) sulfide	As_2S_3	2.1×10^{-22}	21.68
Barium arsenate	$Ba_3(AsO_4)_2$	8.0×10^{-51}	50.11
Barium bromate	$Ba(BrO_3)_2$	2.43×10^{-4}	5.50
Barium carbonate	$BaCO_3$	2.58×10^{-9}	8.59
Barium chromate	$BaCrO_4$	1.17×10^{-10}	9.93
Barium fluoride	BaF_2	1.84×10^{-7}	6.74
Barium hexafluorosilicate	$BaSiF_6$	1×10^{-6}	6
Barium hydroxide 8-hydrate	$Ba(OH)_2\cdot8H_2O$	2.55×10^{-4}	3.59
Barium iodate hydrate	$Ba(IO_3)_2\cdot H_2O$	4.01×10^{-9}	8.40
Barium oxalate hydrate	$BaC_2O_4\cdot H_2O$	2.3×10^{-8}	7.64
Barium phosphate	$Ba_3(PO_4)_2$	3.4×10^{-23}	22.47
Barium pyrophosphate	$Ba_2P_2O_7$	3.2×10^{-11}	10.5
Barium sulfate	$BaSO_4$	1.08×10^{-10}	9.97
Barium sulfite	$BaSO_3$	5.0×10^{-10}	9.30
Barium thiosulfate	BaS_2O_3	1.6×10^{-5}	4.79
Beryllium carbonate 4-hydrate	$BeCO_3\cdot4H_2O$	1×10^{-3}	3
Beryllium hydroxide (amorphous)	$Be(OH)_2$	6.92×10^{-22}	21.16
Bismuth arsenate	$BiAsO_4$	4.43×10^{-10}	9.35
Bismuth hydroxide	$Bi(OH)_3$	6.0×10^{-31}	30.4
Bismuth iodide	BiI_3	7.71×10^{-19}	18.11
Bismuth oxide bromide	$BiOBr$	3.0×10^{-7}	6.52

续表

英文名称	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
Bismuth oxide chloride	$BiOCl$	1.8×10^{-31}	30.75
Bismuth oxide hydroxide	$BiO(OH)$	4×10^{-10}	9.4
Bismuth oxide nitrate	$BiO(NO_3)$	2.82×10^{-3}	2.55
Bismuth oxide nitrite	$BiO(NO_2)$	4.9×10^{-7}	6.31
Bismuth phosphate	$BiPO_4$	1.3×10^{-23}	22.89
Bismuth sulfide	Bi_2S_3	1×10^{-97}	97
Cadmium carbonate	$CdCO_3$	1.0×10^{-12}	12.0
Cadmium cyanide	$Cd(CN)_2$	1.0×10^{-8}	8.0
Cadmium fluoride	CdF_2	6.44×10^{-3}	2.19
Cadmium hydroxide	$Cd(OH)_2$(新生成)	7.2×10^{-15}	14.14
Cadmium iodate	$Cd(IO_3)_2$	2.5×10^{-8}	7.60
Cadmium phosphate	$Cd_3(PO_4)_2$	2.53×10^{-33}	32.60
Cadmium sulfide	CdS	8.0×10^{-27}	26.10
Calcium arsenate	$Ca_3(AsO_4)_2$	6.8×10^{-19}	18.17
Calcium carbonate	$CaCO_3$	2.8×10^{-9}	8.54
Calcium carbonatomagensium	$Ca[Mg(CO_3)_2]$(白云石)	1×10^{-11}	11
Calcium chromate	$CaCrO_4$	7.1×10^{-4}	3.15
Calcium fluoride	CaF_2	5.30×10^{-9}	8.28
Calcium hexafluorosilicate	$Ca[SiF_6]$	8.1×10^{-4}	3.09
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	5.5×10^{-6}	5.26
Calcium iodate 6-water	$Ca(IO_3)_2\cdot6H_2O$	7.10×10^{-7}	6.15
Calcium oxalate hydrate	$CaC_2O_4\cdot H_2O$	2.32×10^{-9}	8.63
Calcium phosphate	$Ca_3(PO_4)_2$	2.07×10^{-29}	28.68
Calcium silicate, *meta*	$CaSiO_3$	2.5×10^{-8}	7.60
Calcium sulfate	$CaSO_4$	4.93×10^{-5}	4.31
Calcium sulfate 2-water	$CaSO_4\cdot2H_2O$	3.14×10^{-5}	4.50
Calcium sulfite	$CaSO_3$	6.8×10^{-8}	7.17

续表

英文名称	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
Cerium(Ⅲ) fluoride	CeF_3	8×10^{-16}	15.1
Cerium(Ⅲ) hydroxide	$Ce(OH)_3$	1.6×10^{-20}	19.8
Cerium(Ⅲ) phosphate	$CePO_4$	1×10^{-23}	23
Cerium(Ⅲ) sulfide	Ce_2S_3	6.0×10^{-11}	10.22
Cerium(Ⅳ) hydroxide	$Ce(OH)_4$	2×10^{-48}	47.7
Cesium cobaltihexanitrite	$Cs_3[Co(NO_2)_6]$	5.7×10^{-16}	15.24
Cesium hexachloroplatinate (Ⅳ)	$Cs_2[PtCl_6]$	3.2×10^{-8}	7.50
Cesium hexafluoroplatinate (Ⅳ)	$Cs_2[PtF_6]$	2.4×10^{-6}	5.62
Cesium hexafluorosilicate	$Cs_2[SiF_6]$	1.3×10^{-5}	4.90
Cesium perchlorate	$CsClO_4$	3.95×10^{-3}	2.40
Cesium periodate	$CsIO_4$	5.16×10^{-6}	5.29
Cesium permanganate	$CsMnO_4$	8.2×10^{-5}	4.08
Cesium perrhanate	$CsReO_4$	4.0×10^{-4}	3.40
Cesium tetrafluoroborate	$Cs[BF_4]$	5×10^{-5}	4.7
Chromium(Ⅱ) hydroxide	$Cr(OH)_2$	2×10^{-16}	15.7
Chromium(Ⅲ) arsenate	$CrAsO_4$	7.7×10^{-21}	20.11
Chromium(Ⅲ) fluoride	CrF_3	6.6×10^{-11}	10.18
Chromium(Ⅲ) hydroxide	$Cr(OH)_3$	6.3×10^{-31}	30.20
Chromium(Ⅲ) phosphate 4-water	$CrPO_4\cdot4H_2O$（绿色） （紫罗兰色）	2.4×10^{-23} 1.0×10^{-17}	22.62 17.00
Cobalt(Ⅱ) arsenate	$Co_3(AsO_4)_2$	6.80×10^{-29}	28.17
Cobalt(Ⅱ) carbonate	$CoCO_3$	1.4×10^{-13}	12.84
Cobalt(Ⅱ) hydroxide	$Co(OH)_2$(新生成)	5.92×10^{-15}	14.23
Cobalt(Ⅱ) phosphate	$Co_3(PO_4)_2$	2.05×10^{-35}	34.69
Cobalt(Ⅱ) sulfide	α-CoS β-CoS	4.0×10^{-21} 2.0×10^{-25}	20.40 24.70
Cobalt(Ⅲ) hydroxide	$Co(OH)_3$	1.6×10^{-44}	43.8

续表

英文名称	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
Copper(Ⅰ) azide	CuN_3	4.9×10^{-9}	8.31
Copper(Ⅰ) bromide	CuBr	6.27×10^{-9}	8.20
Copper(Ⅰ) chloride	CuCl	1.72×10^{-7}	6.76
Copper(Ⅰ) cyanide	CuCN	3.47×10^{-20}	19.46
Copper(Ⅰ) hydroxide	CuOH	1×10^{-14}	14
Copper(Ⅰ) iodide	CuI	1.27×10^{-12}	11.90
Copper(Ⅰ) sulfide	Cu_2S	2.5×10^{-48}	47.60
Copper(Ⅰ) thiocyanate	CuSCN	1.77×10^{-13}	12.75
Copper(Ⅱ) arsenate	$Cu_3(AsO_4)_2$	7.95×10^{-36}	35.10
Copper(Ⅱ) azide	$Cu(N_3)_2$	6.3×10^{-10}	9.20
Copper(Ⅱ) carbonate	$CuCO_3$	1.4×10^{-10}	9.86
Copper(Ⅱ) chromate	$CuCrO_4$	3.6×10^{-6}	5.44
Copper(Ⅱ) hydroxide	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}	19.66
Copper(Ⅱ) iodate	$Cu(IO_3)_2$	6.94×10^{-8}	7.16
Copper(Ⅱ) oxalate	CuC_2O_4	4.43×10^{-10}	9.35
Copper(Ⅱ) phosphate	$Cu_3(PO_4)_2$	1.40×10^{-37}	36.85
Copper(Ⅱ) sulfide	CuS	6.3×10^{-36}	35.20
Gallium hydroxide	$Ga(OH)_3$	7.28×10^{-36}	35.14
Germanium oxide	GeO_2	1.0×10^{-57}	57.0
Gold(Ⅲ) chloride	$AuCl_3$	3.2×10^{-25}	24.50
Gold(Ⅲ) hydroxide	$Au(OH)_3$	5.5×10^{-46}	45.26
Gold(Ⅲ) iodide	AuI_3	1×10^{-46}	46
Indium hydroxide	$In(OH)_3$	6.3×10^{-34}	33.2
Indium sulfide	In_2S_3	5.7×10^{-74}	73.24
Iron(Ⅱ) carbonate	$FeCO_3$	3.13×10^{-11}	10.50
Iron(Ⅱ) fluoride	FeF_2	2.36×10^{-6}	5.63
Iron(Ⅱ) hydroxide	$Fe(OH)_2$	4.87×10^{-17}	16.31

续表

英文名称	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
Iron(Ⅱ) sulfide	FeS	6.3×10^{-18}	17.20
Iron(Ⅲ) arsenate	$FeAsO_4$	5.7×10^{-21}	20.24
Iron(Ⅲ) hydroxide	$Fe(OH)_3$	2.79×10^{-39}	38.55
Iron(Ⅲ) phosphate dihydrate	$FePO_4\cdot2H_2O$	9.91×10^{-16}	15.00
Lanthanum hydroxide	$La(OH)_3$	2.0×10^{-19}	18.70
Lanthanum phosphate	$LaPO_4$	3.7×10^{-23}	22.43
Lanthanum sulfide	La_2S_3	2.0×10^{-13}	12.70
Lead acetate	$Pb(OAc)_2$	1.8×10^{-3}	2.75
Lead azide	$Pb(N_3)_2$	2.5×10^{-9}	8.59
Lead carbonate	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}	13.13
Lead chloride	$PbCl_2$	1.70×10^{-5}	4.77
Lead chromate	$PbCrO_4$	2.8×10^{-13}	12.55
Lead fluoride	PbF_2	3.3×10^{-8}	7.48
Lead hydroxide	$Pb(OH)_2$	1.43×10^{-15}	14.84
Lead iodate	$Pb(IO_3)_2$	3.69×10^{-13}	12.43
Lead iodide	PbI_2	9.8×10^{-9}	8.01
Lead oxalate	PbC_2O_4	4.8×10^{-10}	9.32
Lead phosphate	$Pb_3(PO_4)_2$	8.0×10^{-43}	42.10
Lead sulfate	$PbSO_4$	2.53×10^{-8}	7.60
Lead sulfide	PbS	8.0×10^{-28}	27.10
Lithium carbonate	Li_2CO_3	2.5×10^{-2}	1.60
Lithium fluoride	LiF	1.84×10^{-3}	2.74
Lithium phosphate	Li_3PO_4	2.37×10^{-11}	10.63
Magnesium ammonium phosphate	$MgNH_4PO_4$	2.5×10^{-13}	12.60
Magnesium arsenate	$Mg_3(AsO_4)_2$	2.1×10^{-20}	19.68
Magnesium carbonate	$MgCO_3$	6.82×10^{-6}	5.17

续表

英文名称	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
Magnesium fluoride	MgF_2	5.16×10^{-11}	10.29
Magnesium hydroxide	$Mg(OH)_2$	5.61×10^{-12}	11.25
Magnesium phosphate	$Mg_3(PO_4)_2$	1.04×10^{-24}	23.98
Manganese arsenat	$Mn_3(AsO_4)_2$	1.9×10^{-29}	28.72
Manganese carbonate	$MnCO_3$	2.34×10^{-11}	10.63
Manganese oxalate dihydrate	$MnC_2O_4\cdot2H_2O$	1.70×10^{-7}	6.77
Manganese ferroyanide	$Mn_2[Fe(CN)_6]$	8.0×10^{-13}	12.10
Manganese hydroxide	$Mn(OH)_2$	1.9×10^{-13}	12.72
Manganese iodate	$Mn(IO_3)_2$	4.37×10^{-7}	6.36
Manganese selenite	$MnSeO_3$	1.3×10^{-7}	6.90
Manganese sulfide	MnS(无定形)	2.5×10^{-10}	9.60
	MnS(晶体)	2.5×10^{-13}	12.60
Mercury(Ⅰ) azide	$Hg_2(N_3)_2$	7.1×10^{-10}	9.15
Mercury(Ⅰ) bromide	Hg_2Br_2	6.40×10^{-23}	22.19
Mercury(Ⅰ) carbonate	Hg_2CO_3	3.6×10^{-17}	16.44
Mercury(Ⅰ) chloride	Hg_2Cl_2	1.43×10^{-18}	17.84
Mercury(Ⅰ) cyanide	$Hg_2(CN)_2$	5×10^{-40}	39.3
Mercury(Ⅰ) chromate	Hg_2CrO_4	2.0×10^{-9}	8.70
Mercury(Ⅰ) fluoride	Hg_2F_2	3.10×10^{-6}	5.51
Mercury(Ⅰ) hydroxide	$Hg_2(OH)_2$	2.0×10^{-24}	23.70
Mercury(Ⅰ) iodide	Hg_2I_2	5.2×10^{-29}	28.72
Mercury(Ⅰ) sulfate	Hg_2SO_4	6.5×10^{-7}	6.19
Mercury(Ⅰ) sulfide	Hg_2S	1.0×10^{-47}	47.0
Mercury(Ⅱ) bromide	$HgBr_2$	6.2×10^{-20}	19.21
Mercury(Ⅱ) hydroxide	$Hg(OH)_2$	3.2×10^{-26}	25.52
Mercury(Ⅱ) iodate	$Hg(IO_3)_2$	3.2×10^{-13}	12.49
Mercury(Ⅱ) iodide	HgI_2	2.9×10^{-29}	28.54

续表

英文名称	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
Mercury(Ⅱ) sulfide	HgS (红)	4×10^{-53}	52.4
	HgS (黑)	1.6×10^{-52}	51.80
Neodymium hydroxide	$Nd(OH)_3$	3.2×10^{-22}	21.49
Nickel arsenate	$Ni_3(AsO_4)_2$	3.1×10^{-26}	25.51
Nickel carbonate	$NiCO_3$	1.42×10^{-7}	6.85
Nickel hydroxide	$Ni(OH)_2$(新生成)	5.48×10^{-16}	15.26
Nickel oxalate	NiC_2O_4	4×10^{-10}	9.4
Nickel phosphate	$Ni_3(PO_4)_2$	4.74×10^{-32}	31.32
Nickel β-sulfide	β-NiS	1.0×10^{-24}	24.0
Palladium(Ⅱ) hydroxide	$Pd(OH)_2$	1.0×10^{-31}	31.0
Platinum(Ⅱ) hydroxide	$Pt(OH)_2$	1×10^{-35}	35
Potassium hexabromoplatinate	$K_2[PtBr_6]$	6.3×10^{-5}	4.20
Potassium hexachloropalladinate	$K_2[PdCl_6]$	6.0×10^{-6}	5.22
Potassium hexachloroplatinate	$K_2[PtCl_6]$	7.48×10^{-6}	5.13
Potassium hexafluoroplatinate	$K_2[PtF_6]$	2.9×10^{-5}	4.54
Potassium hexafluorosilicate	$K_2[SiF_6]$	8.7×10^{-7}	6.06
Potassium iodate	KIO_4	3.74×10^{-4}	3.43
Potassium perchlorate	$KClO_4$	1.05×10^{-2}	1.98
Potassium cobaltinitrite hydrate	$K_2Na[Co(NO_2)_6]\cdot H_2O$	2.2×10^{-11}	10.66
Praseodymium hydroxide	$Pr(OH)_3$	3.39×10^{-24}	23.45
Rhodium hydroxide	$Rh(OH)_3$	1×10^{-23}	23
Rubidium cobaltinitrite	$Rb_3[Co(NO_2)_6]$	1.5×10^{-15}	14.83
Rubidium hexachloroplatinate	$Rb_2[PtCl_6]$	6.3×10^{-8}	7.20

续表

英文名称	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
Rubidium hexafluoroplatinate	$Rb_2[PtF_6]$	7.7×10^{-7}	6.12
Rubidium hexafluorosilicate	$Rb_2[SiF_6]$	5.0×10^{-7}	6.30
Rubidium perchlorate	$RbClO_4$	3.0×10^{-3}	2.52
Rubidium periodate	$RbIO_4$	5.5×10^{-4}	3.26
Ruthenium hydroxide	$Ru(OH)_3$	1×10^{-36}	36
Silver arsenate	Ag_3AsO_4	1.03×10^{-22}	21.99
Silver azide	AgN_3	2.8×10^{-9}	8.54
Silver bromide	$AgBr$	5.35×10^{-13}	12.27
Silver carbonate	Ag_2CO_3	8.46×10^{-12}	11.07
Silver chloride	$AgCl$	1.77×10^{-10}	9.75
Silver chromate	Ag_2CrO_4	1.12×10^{-12}	11.95
Silver cyanide	$AgCN$	5.97×10^{-17}	16.22
Silver iodate	$AgIO_3$	3.17×10^{-8}	7.50
Silver iodide	AgI	8.52×10^{-17}	16.07
Silver nitrite	$AgNO_2$	6.0×10^{-4}	3.22
Silver oxalate	$Ag_2C_2O_4$	5.40×10^{-12}	11.27
Silver phosphate	Ag_3PO_4	8.89×10^{-17}	16.05
Silver sulfate	Ag_2SO_4	1.20×10^{-5}	4.92
Silver sulfite	Ag_2SO_3	1.50×10^{-14}	13.82
Silver sulfide	Ag_2S	6.3×10^{-50}	49.20
Sodium antimonate	$Na[Sb(OH)_6]$	4×10^{-8}	7.4
Sodium hexafluoroa luminate	$Na_2[AlF_6]$	4.0×10^{-10}	9.39
Strontium carbonate	$SrCO_3$	5.60×10^{-10}	9.25
Strontium chromate	$SrCrO_4$	2.2×10^{-5}	4.65
Strontium fluoride	SrF_2	4.33×10^{-9}	8.36
Strontium phosphate	$Sr_3(PO_4)_2$	4.0×10^{-28}	27.39

续表

英文名称	化学式	$K_{sp}^{\ominus}$	$pK_{sp}^{\ominus}$
Strontium sulfate	$SrSO_4$	3.44×10^{-7}	6.46
Thallium(Ⅰ) chloride	TlCl	1.86×10^{-4}	3.73
Thallium(Ⅰ) chromate	Tl_2CrO_4	8.67×10^{-13}	12.06
Thallium(Ⅰ) iodate	$TlIO_3$	3.12×10^{-6}	5.51
Thallium(Ⅰ) iodide	TlI	5.54×10^{-8}	7.26
Thallium(Ⅰ) sulfide	Tl_2S	5.0×10^{-21}	20.30
Thallium(Ⅲ) hydroxide	$Tl(OH)_3$	1.68×10^{-44}	43.77
Tin(Ⅱ) hydroxide	$Sn(OH)_2$	5.45×10^{-28}	27.26
Tin(Ⅱ) sulfide	SnS	1.0×10^{-25}	25.00
Tin(Ⅳ) hydroxide	$Sn(OH)_4$	1×10^{-56}	56
Titanium(Ⅲ) hydroxide	$Ti(OH)_3$	1×10^{-40}	40
Titanium(Ⅳ) oxide hydroxide	$TiO(OH)_2$	1×10^{-29}	29
Vanadium(Ⅳ) hydroxide	$VO(OH)_2$	5.9×10^{-23}	22.13
Zinc arsenate	$Zn_3(AsO_4)_2$	2.8×10^{-28}	27.55
Zinc carbonate	$ZnCO_3$	1.46×10^{-10}	9.94
Zinc fluoride	ZnF_2	3.04×10^{-2}	1.52
Zinc hydroxide	$Zn(OH)_2$	3×10^{-17}	16.5
Zinc phosphate	$Zn_3(PO_4)_2$	9.0×10^{-33}	32.04
Zinc sulfide	α-ZnS β-ZnS	1.6×10^{-24} 2.5×10^{-22}	23.80 21.60
Zirconium oxide hydroxide	$ZrO(OH)_2$	6.3×10^{-49}	48.20
Zirconium phosphate	$Zr_3(PO_4)_4$	1×10^{-132}	132

注:本表数据摘自 James G Speight. Lange's Handbook of Chemistry. 16th ed. New York: McGraw-Hill Companies Inc, 2005: Table 1.71.

附录 13 标准电极电势(298.15 K)

附表 13-1 酸性介质中

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- ⇌ 还原型	$E^\ominus$/V
N_2/HN_3	$3N_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HN_3$	-3.09
Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.0401
Cs^+/Cs	$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	-3.026
Rb^+/Rb	$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2.98
K^+/K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.931
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2.912
Sr^{2+}/Sr	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	-2.899
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.868
Eu^{2+}/Eu	$Eu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Eu$	-2.812
Ra^{2+}/Ra	$Ra^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ra$	-2.8
Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.71
Nd^{3+}/Nd^{2+}	$Nd^{3+} + e^- \rightleftharpoons Nd^{2+}$	-2.7
La^{3+}/La	$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La$	-2.379
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.372
Y^{3+}/Y	$Y^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Y$	-2.372
Pr^{3+}/Pr	$Pr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pr$	-2.353
Ce^{3+}/Ce	$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce$	-2.336
Sc^{3+}/Sc	$Sc^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sc$	-2.077
Pr^{2+}/Pr	$Pr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pr$	-2.0
Eu^{3+}/Eu	$Eu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Eu$	-1.991
N_2/NH_3OH^+	$N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_3OH^+$	-1.87*
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	-1.847
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.676
U^{3+}/U	$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U$	-1.66
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1.628
ZrO_2/Zr	$ZrO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Zr + 2H_2O$	-1.553
Hf^{4+}/Hf	$Hf^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Hf$	-1.55
Zr^{4+}/Zr	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1.45
Ti^{3+}/Ti	$Ti^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ti$	-1.209
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1.185

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- $\rightleftharpoons$ 还原型	$E^\ominus$/V
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V$	-1.175
Nb^{3+}/Nb	$Nb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nb$	-1.099
Cr^{2+}/Cr	$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.913
H_3BO_3/B	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons B + 3H_2O$	-0.8698
Bi/BiH_3	$Bi + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons BiH_3$	-0.8
Te/H_2Te	$Te + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Te$	-0.793
$Zn^{2+}/Zn(Hg)$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(Hg)$	-0.7628
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.7618
TlI/Tl	$TlI + e^- \rightleftharpoons Tl + I^-$	-0.752
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.744
$TlBr/Tl$	$TlBr + e^- \rightleftharpoons Tl + Br^-$	-0.658
Nb_2O_5/Nb	$Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2Nb + 5H_2O$	-0.644
As/AsH_3	$As + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3$	-0.608
Ta^{3+}/Ta	$Ta^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ta$	-0.6
$TlCl/Tl$	$TlCl + e^- \rightleftharpoons Tl + Cl^-$	-0.5568
Ga^{3+}/Ga	$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga$	-0.549
U^{4+}/U^{3+}	$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	-0.52
Sb/SbH_3	$Sb + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons SbH_3$	-0.510
H_3PO_2/P	$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons P + 2H_2O$	-0.508
TiO_2/Ti^{2+}	$TiO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2H_2O$	-0.502
H_3PO_3/H_3PO_2	$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	-0.499
$PbHPO_4/Pb$	$PbHPO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + HPO_4^{2-}$	-0.465
H_3PO_3/P	$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons P + 3H_2O$	-0.454
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.447
Tl_2SO_4/Tl	$Tl_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Tl + SO_4^{2-}$	-0.4360
Cr^{3+}/Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.407
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.4030
$Se/H_2Se(aq)$	$Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se(aq)$	-0.399
Ti^{3+}/Ti^{2+}	$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0.369
PbI_2/Pb	$PbI_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	-0.365
$PbSO_4/Pb$	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.3588
PbF_2/Pb	$PbF_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2F^-$	-0.3444
In^{3+}/In	$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$	-0.3382
Tl^+/Tl	$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$	-0.336

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + $ze^- \rightleftharpoons$ 还原型	$E^\ominus$/V
$PbBr_2/Pb$	$PbBr_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	−0.284
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	−0.28
H_3PO_4/H_3PO_3	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	−0.276
$PbCl_2/Pb$	$PbCl_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	−0.2675
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	−0.257
V^{3+}/V^{2+}	$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	−0.255
V_2O_5/V	$V_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2V + 5H_2O$	−0.242
$N_2/N_2H_5^+$	$N_2 + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	−0.23*
$SO_4^{2-}/S_2O_6^{2-}$	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + H_2O$	−0.22
Ga^+/Ga	$Ga^+ + e^- \rightleftharpoons Ga$	−0.2
Mo^{3+}/Mo	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	−0.200
$CO_2/HCOOH$	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCOOH$	−0.199
H_2GeO_3/Ge	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ge + 3H_2O$	−0.182
AgI/Ag	$AgI + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$	−0.15224
In^+/In	$In^+ + e^- \rightleftharpoons In$	−0.14
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	−0.1375
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	−0.1262
$Pb^{2+}/Pb(Hg)$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(Hg)$	−0.1205
GeO_2/GeO	$GeO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons GeO + H_2O$	−0.118
SnO_2/Sn	$SnO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Sn + 2H_2O$	−0.117
$P/PH_3(g)$	$P(red) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	−0.111
SnO_2/Sn^{2+}	$SnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2H_2O$	−0.094
WO_3/W	$WO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons W + 3H_2O$	−0.090
Se/H_2Se	$Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se$	−0.082
$P/PH_3(g)$	$P(white) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	−0.063
$H_2SO_3/HS_2O_4^-$	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HS_2O_4^- + 2H_2O$	−0.056
Hg_2I_2/Hg	$Hg_2I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2I^-$	−0.0405
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	−0.037
Ag_2S/Ag	$Ag_2S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$	−0.0366
$[CuI_2]^-/Cu$	$[CuI_2]^- + e^- \rightleftharpoons Cu + 2I^-$	0.00
H^+/H_2	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00000
$AgBr/Ag$	$AgBr + e^- \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.07133
MoO_3/Mo	$MoO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Mo + 3H_2O$	0.075
W^{3+}/W	$W^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons W$	0.1

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + $ze^- \rightleftharpoons$ 还原型	$E^\ominus$/V
TiO^{2+}/Ti^{3+}	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0.100*
Ge^{4+}/Ge	$Ge^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Ge$	0.124
Hg_2Br_2/Hg	$Hg_2Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Br^-$	0.13923
S/H_2S	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(aq)$	0.142
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.151
Sb_2O_3/Sb	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O$	0.152
Cu^{2+}/Cu^+	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0.153
$BiOCl/Bi$	$BiOCl + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi + Cl^- + H_2O$	0.1583
SO_4^{2-}/H_2SO_3	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0.172
Bi^{3+}/Bi^+	$Bi^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Bi^+$	0.2
SbO^+/Sb	$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb + 2H_2O$	0.212
$AgCl/Ag$	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22233
As_2O_3/As	$As_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2As + 3H_2O$	0.234
Ge^{2+}/Ge	$Ge^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ge$	0.24
$HAsO_2/As$	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As + 2H_2O$	0.248
Ru^{3+}/Ru^{2+}	$Ru^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru^{2+}$	0.2487
Hg_2Cl_2/Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.26808
Re^{3+}/Re	$Re^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Re$	0.300
Tc^{3+}/Tc^{2+}	$Tc^{3+} + e^- \rightleftharpoons Tc^{2+}$	0.3
Bi^{3+}/Bi	$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi$	0.308
BiO^+/Bi	$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi + H_2O$	0.320
$HCNO/(CN)_2$	$2HCNO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons (CN)_2 + 2H_2O$	0.330
VO^{2+}/V^{3+}	$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.337
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.3419
$AgIO_3/Ag$	$AgIO_3 + e^- \rightleftharpoons Ag + IO_3^-$	0.354
$(CN)_2/HCN$	$(CN)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCN$	0.373
Ag_2CrO_4/Ag	$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$	0.4470
H_2SO_3/S	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0.449
Ru^{2+}/Ru	$Ru^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ru$	0.455
TcO_4^-/Tc	$TcO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons Tc + 4H_2O$	0.472
TeO_4^-/Te	$TeO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons Te + 4H_2O$	0.472
Bi^+/Bi	$Bi^+ + e^- \rightleftharpoons Bi$	0.5
Cu^+/Cu	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0.521
I_2/I^-	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.5355

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- ⇌ 还原型	$E^\ominus$/V
I_3^-/I^-	$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0.536
$AgBrO_3/Ag$	$AgBrO_3 + e^- \rightleftharpoons Ag + BrO_3^-$	0.546
$H_3AsO_4/HAsO_2$	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.560
$S_2O_6^{2-}/H_2SO_3$	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3$	0.564
Te^{4+}/Te	$Te^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Te$	0.568
Sb_2O_5/SbO^+	$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	0.581
$[PdCl_4]^{2-}/Pd$	$[PdCl_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 4Cl^-$	0.591
TeO_2/Te	$TeO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Te + 2H_2O$	0.593
Hg_2SO_4/Hg	$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	0.6125
Ag_2SO_4/Ag	$Ag_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + SO_4^{2-}$	0.654
$Cu^{2+}/CuBr$	$Cu^{2+} + Br^- + e^- \rightleftharpoons CuBr(c)$	0.654 *
$[PtCl_6]^{2-}/[PtCl_4]^{2-}$	$[PtCl_6]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	0.68
O_2/H_2O_2	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0.695
H_2SeO_3/Se	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0.74
Tl^{3+}/Tl	$Tl^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tl$	0.741
$[PtCl_4]^{2-}/Pt$	$[PtCl_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.755
Rh^{3+}/Rh	$Rh^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Rh$	0.758
ReO_4^-/ReO_3	$ReO_4^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ReO_3 + H_2O$	0.768
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771
Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	0.7973
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.7996
NO_3^-/N_2O_4	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 2H_2O$	0.803
OsO_4/Os	$OsO_4 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Os + 4H_2O$	0.838
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	0.851
SiO_2(quartz)/Si	SiO_2(quartz) $+ 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Si + 2H_2O$	0.857
Hg^{2+}/Hg_2^{2+}	$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.920
NO_3^-/HNO_2	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.934
Pd^{2+}/Pd	$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$	0.951
NO_3^-/NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.957
V_2O_5/VO^{2+}	$V_2O_5 + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2VO^{2+} + 3H_2O$	0.957
HNO_2/NO	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	0.983
HIO/I^-	$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons I^- + H_2O$	0.987
VO_2^+/VO^{2+}	$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	0.991
PtO_2/Pt	$PtO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Pt + 2H_2O$	1.00

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- ⇌ 还原型	$E^\ominus$/V
$[AuCl_4]^-/Au$	$[AuCl_4]^- + 3e^- \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.002
H_6TeO_6/TeO_2	$H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TeO_2 + 4H_2O$	1.02
OsO_4/OsO_2	$OsO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons OsO_2 + 2H_2O$	1.02
$Hg(OH)_2/Hg$	$Hg(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2H_2O$	1.034
N_2O_4/NO	$N_2O_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2NO + 2H_2O$	1.035
RuO_4/Ru	$RuO_4 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Ru + 4H_2O$	1.038
N_2O_4/NHO_2	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NHO_2$	1.065
Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.066
IO_3^-/I^-	$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	1.085
$Br_2(aq)/Br^-$	$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.0873
SeO_4^{2-}/H_2SeO_3	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.151
ClO_3^-/ClO_2	$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O$	1.152
Ir^{3+}/Ir	$Ir^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ir$	1.156
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	1.18
ClO_4^-/ClO_3^-	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.189
IO_3^-/I_2	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	1.195
$ClO_3^-/HClO_2$	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$	1.214
MnO_2/Mn^{2+}	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.224
O_2/H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229
Tl^{3+}/Tl^+	$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	1.252
$N_2H_5^+/NH_4^+$	$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+$	1.275
$ClO_2/HClO_2$	$ClO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HClO_2$	1.277
$[PdCl_6]^{2-}/[PdCl_4]^{2-}$	$[PdCl_6]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons [PdCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	1.288
HNO_2/N_2O	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2O + 3H_2O$	1.297
$HBrO/Br^-$	$HBrO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + H_2O$	1.331
NH_3OH^+/NH_4^+	$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$	1.35*
Cl_2/Cl^-	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.35827
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36
ClO_4^-/Cl^-	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	1.389
ClO_4^-/Cl_2	$ClO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + 4H_2O$	1.39
Au^{3+}/Au^+	$Au^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^+$	1.401
$NH_3OH^+/N_2H_5^+$	$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+ + 2H_2O$	1.42
BrO_3^-/Br^-	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1.423
HIO/I_2	$2HIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons I_2 + H_2O$	1.439

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- ⇌ 还原型	$E^{\ominus}/V$
ClO_3^-/Cl^-	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1.451
PbO_2/Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455
ClO_3^-/Cl_2	$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + 3H_2O$	1.47
CrO_2/Cr^{3+}	$CrO_2 + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 2H_2O$	1.48
BrO_3^-/Br_2	$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2Br_2 + 3H_2O$	1.482
$HClO/Cl^-$	$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1.482
Mn_2O_3/Mn^{2+}	$Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 3H_2O$	1.485
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	1.498
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.507
Mn^{3+}/Mn^{2+}	$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1.5415
$HClO_2/Cl^-$	$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2H_2O$	1.570
$HBrO/Br_2(aq)$	$HBrO + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2Br_2(aq) + H_2O$	1.574
NO/N_2O	$2NO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O + H_2O$	1.591
Bi_2O_4/BiO^+	$Bi_2O_4 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2BiO^+ + 2H_2O$	1.593
$HBrO/Br_2(l)$	$HBrO + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2Br_2(l) + H_2O$	1.596
H_5IO_6/IO_3^-	$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1.601
$HClO/Cl_2$	$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + H_2O$	1.611
$HClO_2/Cl_2$	$HClO_2 + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + 2H_2O$	1.628
$HClO_2/HClO$	$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.645
NiO_2/Ni^{2+}	$NiO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$	1.678
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.679
$PbO_2/PbSO_4$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.6913
Au^+/Au	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.692
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.72
N_2O/N_2	$N_2O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2 + H_2O$	1.766
H_2O_2/H_2O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.776
Ag^{3+}/Ag^{2+}	$Ag^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ag^{2+}$	1.8
Ag_2O_2/Ag	$Ag_2O_2 + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons 2Ag + 2H_2O$	1.802
BrO_4^-/BrO_3^-	$BrO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BrO_3^- + H_2O$	1.853*
Ag^{3+}/Ag^+	$Ag^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Ag^+$	1.9
Co^{3+}/Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.92
Ag^{2+}/Ag^+	$Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+$	1.980
$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.010
$HFeO_4^-/Fe^{3+}$	$HFeO_4^- + 7H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O$	2.07

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- $\rightleftharpoons$ 还原型	$E^\ominus$/V
O_3/O_2	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.076
$HFeO_4^-/FeOOH$	$HFeO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons FeOOH + 2H_2O$	2.08
XeO_3/Xe	$XeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Xe + 3H_2O$	2.10
$S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$	$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HSO_4^-$	2.123
Cu^{3+}/Cu^{2+}	$Cu^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cu^{2+}$	2.4
H_4XeO_6/XeO_3	$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons XeO_3 + 3H_2O$	2.42
$O(g)/H_2O$	$O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2.421
F_2/HF	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	3.053

附表 13-2　碱性介质中

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- $\rightleftharpoons$ 还原型	$E^\ominus$/V
$Ca(OH)_2/Ca$	$Ca(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ca + 2OH^-$	−3.02
$Ba(OH)_2/Ba$	$Ba(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ba + 2OH^-$	−2.99
$La(OH)_3/La$	$La(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons La + 3OH^-$	−2.90
$Sr(OH)_2/Sr$	$Sr(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Sr + 2OH^-$	−2.88
$Mg(OH)_2/Mg$	$Mg(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Mg + 2OH^-$	−2.69
$Al(OH)_3/Al$	$Al(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Al + 3OH^-$	−2.30
$H_2BO_3^-/B$	$H_2BO_3^- + H_2O + 3e^- \rightleftharpoons B + 4OH^-$	−1.79
HPO_3^{2-}/P	$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons P + 5OH^-$	−1.71
SiO_3^{2-}/Si	$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Si + 6OH^-$	−1.697
$HPO_3^{2-}/H_2PO_2^-$	$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2PO_2^- + 3OH^-$	−1.65
$Cr(OH)_3/Cr$	$Cr(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Cr + 3OH^-$	−1.48
ZnO/Zn	$ZnO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	−1.260
$Zn(OH)_2/Zn$	$Zn(OH)_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	−1.249
$[SiF_6]^{2-}/Si$	$[SiF_6]^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Si + 6F^-$	−1.24
$H_2GaO_3^-/Ga$	$H_2GaO_3^- + H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Ga + 4OH^-$	−1.219
ZnO_2^{2-}/Zn	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	−1.215
CrO_2^-/Cr	$CrO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr + 4OH^-$	−1.2
$[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn$	$[Zn(OH)_4]^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	−1.199
$SO_3^{2-}/S_2O_4^{2-}$	$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	−1.12
PO_4^{3-}/HPO_3^{2-}	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + 3OH^-$	−1.05
In_2O_3/In	$In_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons 2In + 6OH^-$	−1.034
$In(OH)_3/In$	$In(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons In + 3OH^-$	−0.99

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- ⇌ 还原型	$E^\ominus$/V
SnO_2/Sn	$SnO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Sn + 4OH^-$	-0.945
$[Sn(OH)_6]^{2-}/HSnO_2^-$	$[Sn(OH)_6]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O$	-0.93
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.93
$HSnO_2^-/Sn$	$HSnO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Sn + 3OH^-$	-0.909
P/PH_3	$P + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g) + 3OH^-$	-0.87
NO_3^-/N_2O_4	$2NO_3^- + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 4OH^-$	-0.85
H_2O/H_2	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0.8277
$Cd(OH)_2/Cd$	$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Cd(Hg) + 2OH^-$.	-0.809
CdO/Cd	$CdO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cd + 2OH^-$	-0.783
$Co(OH)_2/Co$	$Co(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Co + 2OH^-$	-0.73
$Ni(OH)_2/Ni$	$Ni(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Ni + 2OH^-$	-0.72
AsO_4^{3-}/AsO_2^-	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons AsO_2^- + 4OH^-$	-0.71
Ag_2S/Ag	$Ag_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$	-0.691
AsO_2^-/As	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons As + 4OH^-$	-0.68
Se/Se^{2-}	$Se + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	-0.670
SbO_2^-/Sb	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Sb + 4OH^-$	-0.66
$[Cd(OH)_4]^{2-}/Cd$	$[Cd(OH)_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Cd + 4OH^-$	-0.658
SbO_3^-/SbO_2^-	$SbO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SbO_2^- + 2OH^-$	-0.59
SO_3^{2-}/S	$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S + 6OH^-$	-0.59*
PbO/Pb	$PbO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2OH^-$	-0.580
$SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0.571
TeO_3^{2-}/Te	$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Te + 6OH^-$	-0.57
$Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0.56
$HPbO_2^-/Pb$	$HPbO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 3OH^-$	-0.537
$NiO_2/Ni(OH)_2$	$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2OH^-$	-0.490
S/HS^-	$S + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HS^- + OH^-$	-0.478
S/S^{2-}	$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	-0.47627
Bi_2O_3/Bi	$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons 2Bi + 6OH^-$	-0.46
NO_2^-/NO	$NO_2^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons NO + 2OH^-$	-0.46
S/S_2^{2-}	$2S + 2e^- \rightleftharpoons S_2^{2-}$	-0.42836
SeO_3^{2-}/Se	$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Se + 6OH^-$	-0.366

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + $ze^- \rightleftharpoons$ 还原型	$E^\ominus$/V
Cu_2O/Cu	$Cu_2O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Cu + 2OH^-$	-0.360
$TlOH/Tl$	$TlOH + e^- \rightleftharpoons Tl + OH^-$	-0.34
$Cu(OH)_2/Cu$	$Cu(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Cu + 2OH^-$	-0.222
O_2/H_2O_2	$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2OH^-$	-0.146
$CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
$Cu(OH)_2/Cu_2O$	$2Cu(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Cu_2O + 2OH^- + H_2O$	-0.080
O_2/HO_2^-	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	-0.076
$Tl(OH)_3/TlOH$	$Tl(OH)_3 + 2e^- \rightleftharpoons TlOH + 2OH^-$	-0.05
$AgCN/Ag$	$AgCN + e^- \rightleftharpoons Ag + CN^-$	-0.017
NO_3^-/NO_2^-	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	0.01
Tl_2O_3/Tl^+	$Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Tl^+ + 6OH^-$	0.02
SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-}	$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + 2OH^-$	0.05
$Pd(OH)_2/Pd$	$Pd(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 2OH^-$	0.07
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.08
HgO/Hg	$HgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	0.0977
Ir_2O_3/Ir	$Ir_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons 2Ir + 6OH^-$	0.098
$[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	0.108
Hg_2O/Hg	$Hg_2O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2OH^-$	0.123
$Pt(OH)_2/Pt$	$Pt(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pt + 2OH^-$	0.14
NO_2^-/N_2O	$2NO_2^- + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2O + 6OH^-$	0.15
IO_3^-/IO^-	$IO_3^- + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons IO^- + 4OH^-$	0.15
$Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + OH^-$	0.15
$Co(OH)_3/Co(OH)_2$	$Co(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$	0.17
PbO_2/PbO	$PbO_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PbO + 2OH^-$	0.247
IO_3^-/I^-	$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.26
ClO_3^-/ClO_2^-	$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_2^- + 2OH^-$	0.33
Ag_2O/Ag	$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$	0.342
$[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.358
ClO_4^-/ClO_3^-	$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + 2OH^-$	0.36

续表

电对符号	电极反应 氧化型 + ze^- $\rightleftharpoons$ 还原型	$E^{\ominus}$/V
O_2/OH^-	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0.401
$Ag_2C_2O_4/Ag$	$Ag_2C_2O_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + C_2O_4^{2-}$	0.4647
Ag_2CO_3/Ag	$Ag_2CO_3 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + CO_3^{2-}$	0.47
IO^-/I^-	$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	0.485
MnO_4^-/MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.558
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0.595
MnO_4^{2-}/MnO_2	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0.60
BrO_3^-/Br^-	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0.61
ClO_3^-/Cl^-	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 6OH^-$	0.62
ClO_2^-/ClO^-	$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO^- + 2OH^-$	0.66
$H_3IO_6^{2-}/IO_3^-$	$H_3IO_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3OH^-$	0.7
ClO_2^-/Cl^-	$ClO_2^- + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4OH^-$	0.76
NO/N_2O	$2NO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons N_2O + 2OH^-$	0.76
BrO^-/Br^-	$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	0.761
$(CNS)_2/CNS^-$	$(CNS)_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2CNS^-$	0.77
AgF/Ag	$AgF + e^- \rightleftharpoons Ag + F^-$	0.779
ClO^-/Cl^-	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0.841
N_2O_4/NO_2^-	$N_2O_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2NO_2^-$	0.867
HO_2^-/OH^-	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	0.878
$ClO_2(aq)/ClO_2^-$	$ClO_2(aq) + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	0.954
RuO_4/RuO_4^-	$RuO_4 + e^- \rightleftharpoons RuO_4^-$	1.00
$Cu^{2+}/[Cu(CN)_2]^-$	$Cu^{2+} + 2CN^- + e^- \rightleftharpoons [Cu(CN)_2]^-$	1.103
$[Fe(phen)_3]^{3+}/$ $[Fe(phen)_3]^{2+}$	$[Fe(phen)_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Fe(phen)_3]^{2+}$	1.147
O_3/O_2	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	1.24
F_2/F^-	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2.866
XeF/Xe	$XeF + e^- \rightleftharpoons Xe + F^-$	3.4

注：本表数据摘自 J R Rumble. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 101st ed. Boca Raton：CRC Press Inc，2020—2021：5-100～5-103.

* 数据摘自 James G Speight. Lange's Handbook of Chemistry. 16th ed. New York：McGraw－Hill Companies Inc，2005：Table 1.77.

附录 14　一些配位化合物的累积稳定常数

配离子	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$[Ag(NH_3)_2]^+$	1.7×10^3	1.1×10^7				
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	4.5×10^2	5.6×10^4	1.6×10^6	1.3×10^7	6.3×10^6	1.4×10^5
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	1.3×10^2	5.5×10^3	6.2×10^4	3.5×10^5	5.4×10^5	1.3×10^5
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	5.0×10^6	1.0×10^{14}	1.3×10^{20}	5.0×10^{25}	6.3×10^{30}	1.6×10^{35}
$[Cu(NH_3)_2]^+$	8.5×10^5	7.2×10^{10}				
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	2.0×10^4	9.5×10^7	1.0×10^{11}	2.1×10^{13}		
$[Fe(NH_3)_2]^{2+}$	2.5×10^1	1.6×10^2				
$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	6.3×10^8	3.2×10^{17}	3.2×10^{18}	1.9×10^{19}		
$[Mg(NH_3)_2]^{2+}$	6.3	2.0×10^1				
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	6.3×10^2	1.1×10^5	5.9×10^6	9.1×10^7	5.1×10^8	5.5×10^8
$[Pt(NH_3)_6]^{2+}$						2.0×10^{35}
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	2.3×10^2	6.5×10^4	2.0×10^7	2.9×10^9		
$[AgCl_2]^-$	1.1×10^3	1.1×10^5				
$[AuCl_2]^+$		6.3×10^9				
$[CdCl_4]^{2-}$	8.9×10^1	3.2×10^2	4.0×10^2	6.3×10^2		
$[CuCl_3]^{2-}$		3.2×10^5	5.0×10^5			
$[HgCl_4]^{2-}$	5.5×10^6	1.7×10^{13}	1.2×10^{14}	1.2×10^{15}		
$[PtCl_4]^{2-}$		3.2×10^{11}	3.2×10^{14}	1.0×10^{16}		
$[SnCl_4]^{2-}$	3.2	1.7×10^2	1.1×10^2	3.0×10^1		
$[Ag(CN)_2]^-$		1.3×10^{21}	5.0×10^{21}	4.0×10^{20}		
$[Au(CN)_2]^-$		2.0×10^{38}				
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	3.0×10^5	4.0×10^{10}	1.7×10^{15}	6.0×10^{18}		
$[Cu(CN)_4]^-$		1.0×10^{24}	3.9×10^{28}	2.0×10^{30}		
$[Fe(CN)_6]^{4-}$						1.0×10^{35}

续表

配离子	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$[Fe(CN)_6]^{3-}$						1.0×10^{42}
$[Ni(CN)_4]^{2-}$				2.0×10^{31}		
$[Zn(CN)_4]^{2-}$				5.0×10^{16}		
$[AlF_6]^{3-}$	1.3×10^{6}	6.3×10^{8}	1.0×10^{15}	5.6×10^{17}	2.3×10^{19}	6.9×10^{19}
$[FeF]^{2+}$	1.9×10^{5}	2.0×10^{9}	1.1×10^{12}			
$[ScF_6]^{3-}$						2.0×10^{17}
$[Al(OH)_4]^{-}$	1.9×10^{9}			1.1×10^{33}		
$[Cd(OH)_4]^{2-}$	1.5×10^{4}	2.1×10^{8}	1.0×10^{9}	4.2×10^{8}		
$[Fe(OH)_4]^{2-}$	3.6×10^{5}	5.9×10^{9}	4.7×10^{9}	3.8×10^{8}		
$[AgI_3]^{2-}$	3.8×10^{6}	5.5×10^{11}	4.8×10^{13}			
$[CdI_4]^{2-}$	1.3×10^{2}	2.7×10^{3}	3.1×10^{4}	2.6×10^{5}		
$[CuI_2]^{-}$		7.1×10^{8}				
$[PbI_4]^{2-}$	1.0×10^{2}	1.4×10^{3}	8.3×10^{3}	3.0×10^{4}		
$[HgI_4]^{2-}$	7.4×10^{12}	6.6×10^{23}	4.0×10^{27}	6.8×10^{29}		
$[Ag(SCN)_4]^{3-}$		3.7×10^{7}	1.2×10^{9}	1.2×10^{10}		
$[Fe(SCN)_2]^{+}$	8.9×10^{2}	2.3×10^{3}				
$[Cu(SCN)_2]^{-}$	1.3×10^{12}	1.5×10^{5}				
$[Hg(SCN)_4]^{2-}$		3.0×10^{17}		1.7×10^{21}		
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	6.6×10^{8}	2.9×10^{13}				
$[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$	8.3×10^{3}	2.8×10^{6}				
$[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$	1.9×10^{10}	1.7×10^{12}	6.9×10^{13}			
$[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$		1.4×10^{5}	2.2×10^{6}			
$[Hg(S_2O_3)_4]^{6-}$		2.7×10^{29}	7.9×10^{31}	1.7×10^{33}		
$[Ag(en)_2]^{+}$		5.0×10^{7}				
$[Cd(en)_3]^{2+}$	3.0×10^{5}	1.2×10^{10}	1.2×10^{12}			
$[Co(en)_3]^{2+}$	8.1×10^{5}	4.4×10^{10}	8.7×10^{13}			
$[Co(en)_3]^{3+}$	5.0×10^{18}	7.9×10^{34}	4.9×10^{48}			
$[Cr(en)_2]^{2+}$	1.4×10^{5}	1.6×10^{9}				
$[Cu(en)_2]^{+}$		6.3×10^{10}				

续表

配离子	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$[Cu(en)_3]^{2+}$	4.6×10^{10}	1.0×10^{20}	1.0×10^{21}			
$[Fe(en)_3]^{2+}$	2.1×10^{4}	4.5×10^{7}	5.0×10^{9}			
$[Hg(en)_2]^{2+}$	1.0×10^{14}	2.0×10^{23}				
$[Mn(en)_3]^{2+}$	5.4×10^{2}	6.1×10^{4}	4.7×10^{5}			
$[Ni(en)_3]^{2+}$	3.3×10^{7}	6.9×10^{13}	2.1×10^{18}			
$[Zn(en)_3]^{2+}$	5.9×10^{5}	6.8×10^{10}	1.3×10^{14}			
$[Ag(edta)]^{3-}$	2.1×10^{7}					
$[Al(edta)]^{-}$	1.3×10^{16}					
$[Ca(edta)]^{2-}$	1.0×10^{11}					
$[Co(edta)]^{2-}$	2.0×10^{16}					
$[Co(edta)]^{-}$	1.0×10^{36}					
$[Cu(edta)]^{2-}$	5.0×10^{18}					
$[Fe(edta)]^{2-}$	2.1×10^{14}					
$[Fe(edta)]^{-}$	1.7×10^{24}					
$[Hg(edta)]^{2-}$	6.3×10^{21}					
$[Mg(edta)]^{2-}$	4.4×10^{8}					
$[Mn(edta)]^{2-}$	6.3×10^{13}					
$[Ni(edta)]^{2-}$	3.6×10^{18}					
$[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$	1.8×10^{7}	1.0×10^{13}	2.0×10^{16}			
$[Ce(C_2O_4)_3]^{3-}$	3.3×10^{6}	3.2×10^{10}	2.0×10^{11}			
$[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$	6.2×10^{4}	5.0×10^{6}	5.0×10^{9}			
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$			$\sim1.0\times10^{20}$			
$[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$	1.4×10^{6}	3.2×10^{8}				
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	7.9×10^{2}	3.3×10^{4}	1.7×10^{5}			
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	2.5×10^{9}	1.6×10^{16}	1.6×10^{20}			

注：本表数据摘自 James G Speight. Lange's Handbook of Chemistry. 16th ed. New York：McGraw-Hill Companies Inc，2005：Table 1.75，Table 1.76. 原表数据为对数形式，本表中换算为科学计数形式，并以 β 表示累积稳定常数，以保证与后续课程的一致性。

索 引

A

阿伏加德罗定律 6
阿伦尼乌斯公式 7,108
螯合物 375
螯合效应 406

B

八隅体规则 193
半电池反应 326
半反应 326
半衰期 102
半透膜 38
饱和蒸气压 34
饱和蒸气压-温度图 35
变色范围 275
标准电极电势表 329,332
标准摩尔燃烧热 67
标准摩尔生成热 64
标准平衡常数 127
标准氢电极 329
标准熵 76
标准生成热 64
标准状态 64
波函数 151
波粒二象性 7,149
波数 146
波义耳定律 26
玻恩-哈伯循环 241
玻恩-朗德方程 242
玻尔磁子 385
玻尔理论 147
不确定原理 150

C

参比电极 331
长式周期表 175
敞开体系 50
超电势 356
沉淀的转化 315
沉淀溶解平衡 306
沉淀完全 311
成键分子轨道 218
磁矩 385
磁量子数 156
磁天平 385
次级键 234
催化反应 112
催化剂 112

D

单基配体 375
弹式热量计 57
导带 257
等电子体 224
等概率密度面 159
电池符号 327
电动势 327

电负性 184
电荷迁移 396
电极电势 327
电极反应 329
电解池 356
电价配键 383
电离能 181
电离学说 269
电势-pH 图 346
18 电子规则 406
电子的界面图 159
电子排布式 170
电子亲和能 183
动态平衡 122
对称操作 41
对称性 40
对称元素 41
对称中心 41
对映异构 379
多基配体 406
多相催化反应 114

F

反极化作用 252
反键分子轨道 218
反位效应 411
反演 41
反应的分子数 98
反应机理 98
反应级数 98
反应进度 59
反应历程-势能图 106
反应商 128
反应速率的过渡态理论 106
反应速率的碰撞理论 105
反映 41
反轴 42
范德华半径 179
范德华常数 24
范德华方程 24
非极性分子 231
非水质子溶剂 296
沸点 36
沸点升高 35
沸点升高常数 36
分步沉淀 312
分解电压 355
分裂能 389
分体积 26
分压 25
分压定律 25
分子轨道理论 217
分子轨道能级图 220
分子轨道图 222
分子晶体 231
分子内氢键 235
风化 130
封闭体系 50
负催化剂 114
附加极化作用 252

G

盖-吕萨克定律 22
干电池 353
甘汞电极 331
共轭酸碱 295
共价键 193
共价键理论 193
共价配键 197
孤立体系 50
固有偶极 232
光谱化学序列 390
广度性质 51
(n+0.7l)规则 168
过饱和溶液 309
过程 51

H

赫斯定律 63
恒容反应热 57
恒温过程 51
恒压反应热 57
恒压过程 51
化合价 323
化学电源 352
化学动力学 90
化学反应等温式 130
化学反应速率 90
化学计量数 59
化学平衡 122
化学平衡的移动 133
还原剂 324
环境 49
缓冲容量 282
缓冲溶液 282
缓冲作用 282
混合晶体 261
混合气体 25
混乱度 74
活度 292
活度系数 292
活化分子 104
活化能 105
活化配位化合物 106
过渡系列元素 178

J

基元反应 98
吉布斯自由能 78
极性分子 231
几何异构 379
甲基橙指示剂 275
价层电子 177
价层电子对互斥理论 209
碱式解离平衡常数 271
π 键 199
σ 键 199
键参数 200
键长 200
键合异构 378
键级 221
键角 201
键能 200
姜-泰勒效应 397
角度分布图 161
角量子数 155
结构异构 378
解离度 271
解离异构 378
金属半径 179
金属键 256
金属-金属离子电极 327
金属晶体 256
金属-难溶盐-离子电极 330
金属-氧化物-离子电极 330
禁带 257
经验平衡常数 123
晶胞 42
晶胞参数 43
晶格能 241
晶体 39
晶体场稳定化能 391
晶系 42
径向分布图 159
镜面 41
绝热过程 51
均相催化反应 114

K

可逆途径 70
空带 258

L

拉平试剂 297
拉平效应 297
拉乌尔定律 34
镧系收缩 180
勒夏特列原理 133
累积稳定常数 401
离子-电子法 336
离子半径 244
离子晶体 235
离子键 237
离子极化作用 250
离子强度 291
离子性百分数 240
里德伯公式 147
理论变色点 275
理想气体 21
理想气体的状态方程 21
锂电池 354
锂离子电池 354
立方最密堆积 260
立体异构 379
两可配体 379
量度性质 51
列 177
六方最密堆积 259
路易斯结构式 193

M

满带 257
酶催化反应 114
摩尔分数 33

N

内轨型配位化合物 382
内过渡元素 179
内界 374
内配位化合物 376
内盐 376
能带理论 257
能级分裂 164
能级交错 164
能量因子 104
逆歧化反应 361
凝固点 37
凝固点降低 37
凝固点降低常数 37
浓差电池 337
浓度 24
浓度平衡常数 124
镍氢电池 354

P

泡利原理 170
配分子 374
配体 373
配体异构 378
配位单元 374
配位化合物 373
配位化学 373
配位解离平衡 399
配位数 375
配位异构 378
配位原子 375
配阳离子 374
配阴离子 374
平衡常数 119
平衡假设法 100
平衡转化率 125
平均反应速率 90
屏蔽常数 164
屏蔽效应 164
普朗克的量子论 147

Q

歧化反应 364

气体分子的能量分布 30
气体分子的速率分布 29
气体扩散定律 28
气体-离子电极 329
起始反应速率 93
铅蓄电池 353
强电解质溶液理论 291
强度性质 51
强酸弱碱盐的水解 285
桥联配体 378
氢键 234
氢原子光谱 146
区 177
区分试剂 297
区分效应 297
取向力 233

R

燃料电池 354
燃烧热 67
热化学 56
热化学方程式 62
热力学第二定律 80
热力学第三定律 76
热力学第一定律 53
热力学能 53
溶度积常数 306
溶度积原理 307
溶解度 308
软硬酸碱理论 408
弱酸强碱盐的水解 284
弱酸弱碱盐的水解 285

S

色散力 234
X 射线 146
渗透现象 38
渗透压 38
生成热 64
始态 50
双电层 328
双基配体 375
水的离子积常数 274
水合异构 378
水解平衡常数 283
顺磁性 222
顺反异构 379
瞬间偶极 232
瞬时反应速率 92
斯莱特规则 165
速控步假设 100
速率常数 101
速率方程 101
速率方程的积分表达式 101
速率方程的微分表达式 101
酸碱电子理论 298
酸碱理论 294
酸碱溶剂体系理论 297
酸碱指示剂 275
酸碱质子理论 294
酸式解离平衡常数 270

T

特征离子 297
体积分数 26
体积功 69
体系 49
体心立方密堆积 261
同离子效应 273
同时平衡 311
p-V 图 53
途径 51

W

外轨型配位化合物 382
外界 374

微观可逆性原理 107
微观状态数 74
稳定常数 399
稳态近似法 101
无定形体 39
无机非水质子溶剂 296
无机非质子溶剂 297
物质的量浓度 32

X

吸收光谱 395
相 114
相对分压 126
相对浓度 126
相对湿度 130
相互极化作用 246
锌锰电池 352
旋光异构 379
旋转 41
旋转轴 41
薛定谔方程 151

Y

盐的水解 283
盐桥 326
盐效应 293
氧化还原电对 332
氧化还原反应 323
氧化剂 325
氧化态 325
依数性 35
银锌电池 353
永久偶极 232
有效核电荷数 164
有效原子序数(EAN)规则 406
诱导力 233
诱导偶极 232
元素电势图 357
元素周期表 176
原电池 317
原子半径 179
原子轨道近似能级图 167
原子晶体 261
d-d 跃迁 395

Z

杂化轨道 201
杂化轨道理论 201
指前因子 108
质量分数 32
质量摩尔浓度 31
质量作用定律 99
中心 209
终态 50
周期 176
逐级稳定常数 401
主量子数 155
状态 50
状态函数 50
自动催化反应 114
自耦解离 296
自旋磁量子数 157
自由能-氧化数图 361
族 177
组分气体 25
组态 391
钻穿效应 166
最概然速率 30

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，我社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话　(010)58581999　58582371

反盗版举报邮箱　dd@hep.com.cn

通信地址　北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社知识产权与法律事务部

邮政编码　100120

读者意见反馈

为收集对教材的意见建议，进一步完善教材编写并做好服务工作，读者可将对本教材的意见建议通过如下渠道反馈至我社。

咨询电话　400-810-0598

反馈邮箱　hepsci@pub.hep.cn

通信地址　北京市朝阳区惠新东街4号富盛大厦1座

高等教育出版社理科事业部

邮政编码　100029

防伪查询说明

用户购书后刮开封底防伪涂层，使用手机微信等软件扫描二维码，会跳转至防伪查询网页，获得所购图书详细信息。

防伪客服电话　(010)58582300

周期 \ 族	1 I A	2 II A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 0	电子层	18族电子数
1	1 H 氢 1 2 3 $1s^1$ 1.008					2 He 氦 3 4 $1s^2$ 4.0026	K	2
2	3 Li 锂 6 7 $2s^1$ 6.94	4 Be 铍 9 $2s^2$ 9.0122	7 N 氮 14 15 $2s^22p^3$ .007	8 O 氧 16 17 18 $2s^22p^4$ 15.999	9 F 氟 19 $2s^22p^5$ 18.998	10 Ne 氖 20 21 22 $2s^22p^6$ 20.180	L K	8 2
3	11 Na 钠 23 $3s^1$ 22.990	12 Mg 镁 24 25 26 $3s^2$ 24.305	15 P 磷 31 $3s^23p^3$ .974	16 S 硫 32 33 34 36 $3s^23p^4$ 32.06	17 Cl 氯 35 37 $3s^23p^5$ 35.45	18 Ar 氩 36 38 40 $3s^23p^6$ 39.95	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 39 40 41 $4s^1$ 39.098	20 Ca 钙 40 42 43 44 46 48 $4s^2$ 40.078(4)	33 As 砷 75 $4s^24p^3$ 44.922	34 Se 硒 74 76 77 78 80 82 $4s^24p^4$ 78.971(8)	35 Br 溴 79 81 $4s^24p^5$ 79.904	36 Kr 氪 78 80 82 83 84 86 $4s^24p^6$ 83.798(2)	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 85 87 $5s^1$ 85.468	38 Sr 锶 84 86 87 88 $5s^2$ 87.62	51 Sb 锑 121 123 $5s^25p^3$ 881.76	52 Te 碲 120 122 123 124 125 126 128 130 $5s^25p^4$ 127.60(3)	53 I 碘 127 $5s^25p^5$ 126.90	54 Xe 氙 124 126 128 129 130 131 132 134 136 $5s^25p^6$ 131.29	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 133 $6s^1$ 132.91	56 Ba 钡 130 132 134 135 136 137 138 $6s^2$ 137.33	83 Bi 铋 209 $6s^26p^3$)8.98	84 Po 钋 208 209 210 $6s^26p^4$ (209)	85 At 砹 210 211 $6s^26p^5$ (210)	86 Rn 氡 211 220 222 $6s^26p^6$ (222)	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 212 222 223 $7s^1$ (223)	88 Ra 镭 223 224 226 228 $7s^2$ (226)	115 Mc 镆* 288 289 290 .89)	116 Lv 𫟷* 291 292 293 $7s^27p^4$ (293)	117 Ts 鿬* 293 294 (293)	118 Og 鿫* 294 (294)	Q P O N M L K	8 18 32 32 18 8 2

镧系	57 La 镧 138 139 $5d^16s^2$ 138.91	70 Yb 镱 168 170 171 172 173 174 176 $4f^{14}6s^2$ 173.05	71 Lu 镥 175 176 $4f^{14}5d^16s^2$ 174.97
锕系	89 Ac 锕 225 227 $6d^17s^2$ (227)	102 No 锘* 255 259 $5f^{14}7s^2$ (259)	103 Lr 铹* 261 262 $5f^{14}6d^17s^2$ (262)

扫码或访问网站，获取更多元素信息

2d.hep.com.cn/pte

高等教育出版社印制
(2022)

- 本书第一版为普通高等教育“十五”国家级规划教材
- 本书第二版为普通高等教育“十一五”国家级规划教材
- 本书第二版2011年被评为普通高等教育精品教材
- 本书第三版为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
- 本书第四版获首届全国教材建设奖全国优秀教材二等奖

ISBN 978-7-04-062041-2

9 787040 620412 >

定价 66.00 元